Synthese und Eigenschaften der Trichlormethylamine

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität zu Marburg/Lahn

vorgelegt von
Bernhard Ulrich Schlottmann
aus Brünn

Marburg/Lahn 1972

Fotodruck E. Symon · 355 Marburg/Lahn · Friedrichstr. 3

Synthese und Eigenschaften der Trichlormethylamine

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität zu Marburg/Lahn

vorgelegt von
Bernhard Ulrich Schlottmann
aus Brünn

Marburg/Lahn 1972

Gedruckt mit Unterstützung des Präsidenten
der Philipps-Universität

Von dem Fachbereich Pharmazie und
Lebensmittelchemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 31. Januar 1972

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Februar 1972

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546005_0100

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität in Marburg/Lahn auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme

Für seine wohlwollende Hilfe und großzügige Unterstützung danke ich Herrn Professor Böhme.

Inhalt

Theoretischer Teil

1.	Einleitung	1
2.	Sterisch gehinderte Rotation der C-N-Bindung	
2.1.	N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid	
2.1.1.	^{1}H-NMR-Spektrum	8
2.1.2.	Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie	10
2.1.3.	Modellberechnung der NMR-Spektren	17
2.2.	N,N-Dialkyl-thiocarbamoylchloride	
2.2.1.	^{1}H-NMR-Daten. Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie	23
2.3.	N,N-Disubstituierte Carbamoylchloride	
2.3.1.	^{1}H-NMR-Daten. Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie	29
2.4.	Bis-(dialkylthiocarbamoyl)-disulfide	
2.4.1.	^{1}H-NMR-Daten. Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie	34
2.5.	N,N-Polymethylen-dithiocarbamate	
2.5.1.	^{1}H-NMR-Daten	41
3.	N,N-Dialkyl-trichlormethylamine	
3.1.	Darstellung und allgemeines Verhalten	43
3.2.	Strukturuntersuchungen	
3.2.1.	^{1}H-NMR-Spektren	47
3.2.2.	Infrarot-Spektren	53
3.2.3.	Massenspektren	57
3.2.4.	Leitfähigkeitsmessungen	64
3.3.	Chemische Reaktionen	
3.3.1.	Austausch eines Chloratoms	
3.3.1.1.	Umsetzung mit Antimonpentachlorid und Aluminiumtrichlorid	72
3.3.1.2.	Umsetzung mit sekundärem Amin	75
3.3.2.	Austausch zweier Chloratome	
3.3.2.1.	Umsetzung mit Wasser, Alkohol, Säure	76
3.3.2.2.	Umsetzung mit Phenolen und primären Aminen	77

3.3.3. Austausch dreier Chloratome
3.3.3.1. Umsetzung mit Ammoniak und Lithiumdimethylamid 78
3.3.3.2. Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid und Methyllithium 81
3.4. Bezeichnung der Trichlormethylamine 82

4. Reaktionen mit Polyhalogenmethanen
4.1. Reaktionen mit Aminalen
4.1.1. Umsetzung mit Bis-dimethylamino-methan 83
4.1.2. Umsetzung mit Bis-piperidino-methan 83
4.2. Reaktionen mit sekundären Aminen
4.2.1. Umsetzung mit Dimethylamin 84
4.2.2. Umsetzung mit Morpholin 85
4.2.3. Umsetzung mit Piperidin und Dicyclohexylamin 87
4.3. Anhang 88

5. Zusammenfassung 89

Praktischer Teil

6. Allgemeine Bemerkungen 93

7. Dargestellte N,N-Dialkyl-thiocarbamoyl-chloride (12-25) 94

8. Dargestellte N,N-Disubstituierte Carbamoyl-chloride (26-30) 97

9. Dargestellte Bis-(dialkylthiocarbamoyl)-disulfide (31-44) 98

10. Darstellung der N,N-Dialkyl-trichlormethyl-amine (48-58) 102

11. Leitfähigkeitsmessungen 113

12. N,N-Dimethyl-dichlormethylen-iminium-hexachloro-antimonat (65) und -tetrachloroaluminat (66) 117

13. Umsetzungen mit Dimethylamin 119

14. Umsetzungen mit Wasser, Methanol und Trifluor-essigsäure 121

15. Umsetzungen mit Lithiumdimethylamid 122

16. Umsetzungen mit Methylmagnesiumjodid und Methyllithium 123

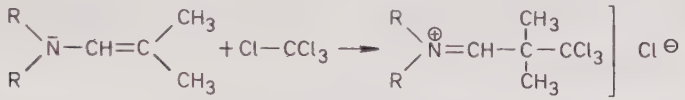
17. Umsetzungen von Tetrabrommethan mit Dimethylamin 125

18. Anhang 129

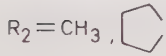
THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

Aus einer Reihe von Untersuchungen ist bekannt, daß Tetrahalomethane (CCl_4, CBr_4) mit Aminen reagieren, wobei die Autoren sowohl radikalischen[1)-4)] als auch ionischen[5)-7)] Mechanismus postulieren. ELKIK und VAUDESCAL[8)] konnten ebenso wie BÖHME und OSMERS[9)] zeigen, daß Enamine 1 mit Tetrachlorkohlenstoff die Verbindung 2 bilden.



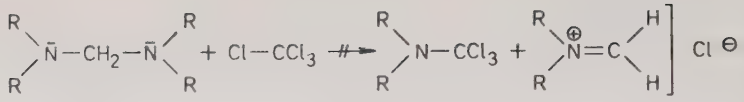
1 2



Bei Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Aminale 3 unter Luftsauerstoff beobachteten BÖHME und OSMERS[10)] Kristalle, die sich - analog den Enaminen - nach folgender Reaktion gebildet haben könnten.

---

1) M. Assher und D. Vofsi, J. chem. Soc. (London) 1961, 2261
2) D. P. Stevenson und G. M. Coppringer, J. Amer. chem. Soc. 84, 149 (1962)
3) M. Assher, Chem. and Ind. 1965, 1430
4) W. J. Lautenberger, E. N. Jones und J. G. Miller, J. Amer. chem. Soc. 90, 1110 (1968)
5) M. Pesez und J.Bartos, Bull. Soc. Chem. France 1963, 1122
6) T. G. Bonner und R. A. Hancock, Chem. and Ind. 1965, 267
7) G. Heublein, J. prakt. Chem. 31, 76 (1966)
8) E. Elkik und P. Vaudescal, C. R. hebd. Seances, Acad. Sci. 264, 1779 (1967)
9) K. Osmers, Inaugural-Diss., Marburg 1967
10) H. Böhme und K. Osmers, unveröffentlicht

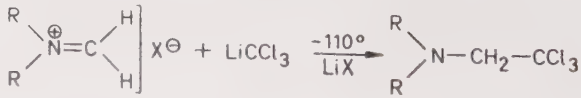


3 4

Trotz zahlreicher, teilweise recht aufwendiger Variationen dieser Umsetzung, von denen nur einige am Ende dieser Arbeit erwähnt werden sollen, gelang es auf diesem Weg nicht, das N,N-Dialkyl-trichlormethylamin (4) darzustellen, welches im Mittelpunkt dieser Arbeit steht.

Die zu 4 analogen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen werden von JAROVENKO und VASILEVA[11] und ZINCKE und FROHNEBERG[12] beschrieben.

Bei der Verbindung 2 steht die Trichlormethyl-Gruppe in γ-Stellung zum N-Atom, bei N-(2,2,2-Trichloräthyl)-aminen (5) in ß-Stellung. Die substituierten Derivate von 5 wurden von LUKASIEWICZ[13] und Mitarbeiter und ALT und SPEZIALE[14] aus Aminalen 3 oder Enaminen 1 mit Trichloressigsäure, die unsubstituierten von BÖHME und STAMMBERGER[15] aus α-halogenierten Amin und Trichlormethyl-lithium dargestellt.



5

11) N. N. Jarovenko und A. S. Vasileva, Zh. Gen. Chem. USSR 28, 2502 (1958)

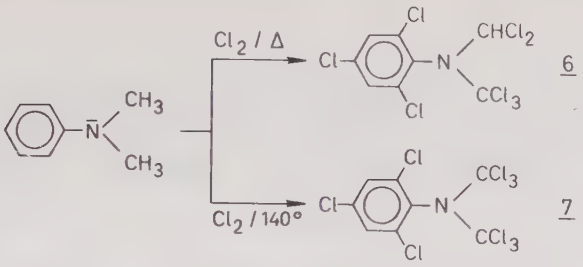
12) T. Zincke und W. Frohneberg, Chem. Ber. 43, 837 (1910)

13) A. Lukasiewicz et.al., Tetrahedron (London) 19, 1789 (1963)

14) G. A. Alt und A. J. Speziale, J. org. Chemistry 31, 3140 (1966)

15) H. Böhme und W. Stammberger, Arch. Pharmaz. im Druck

HOLTSCHMIDT[16] und Mitarbeiter isolierten bei der Hochtemperaturchlorierung von N,N-Dimethylanilin als Zwischenstufe relativ stabile N-Trichlormethyl-Verbindungen, beispielsweise N-Dichlor-N-trichlormethyl-2,4,6-trichloranilin (6) und N,N-Bis-(trichlormethyl)-2,4,6-trichloranilin (7).

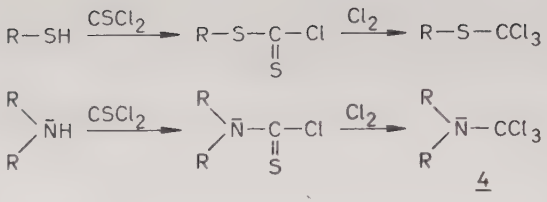


Über die Bindungsverhältnisse der Trichlormethylgruppe am Stickstoff von 6 und 7 wird nichts gesagt. JAROVENKO und VASILEVA[11)17)] zeigten, daß - ebenso wie in Thioalkoholen ein Austausch des Protons gegen die Trichlormethylgruppe möglich ist - auch ein Austausch bei sekundären Aminen durchzuführen ist. Die entstehenden Thioäther bzw. tertiären Amine enthalten am S- bzw. N-Atom die Trichlormethylgruppe.

---

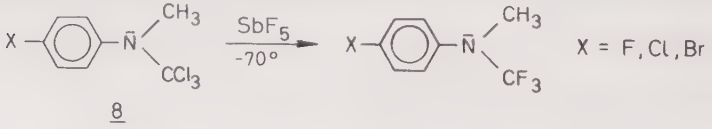
16) H. Holtschmidt, E. Degener, H.-G. Schmelzer, H. Tarnow und W. Zecher, Angew. Chem. 80, 943 (1968)

17) N. N. Jarovenko und A. S. Vasileva, Zh. Gen. Chem. USSR 29, 3787 (1959)



4

Die von ihnen dargestellte Diäthylverbindung (4, R = C_2H_5) ist eine hygroskopische Substanz, die bei der Hydrolyse N,N-Diäthyl-carbamoylchlorid ergibt. SENNING[18] beschreibt die analoge Dimethylverbindung (4, R = CH_3) als eine farblose Festsubstanz, die beim Erhitzen explosionsartig zerfällt. Auf gleichem Wege erhielten JAGUPOLSKIJ und DRONKINA[19] das p-substituierte N-Trichlormethyl-N-methylanilin (8), welches mit Antimonpentafluorid bei -70° zu der entsprechenden Trifluormethyl-Verbindung reagierte.



8

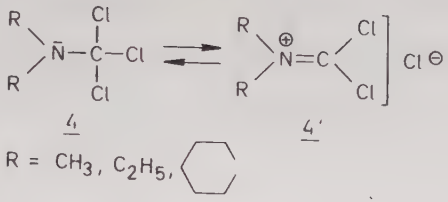
In keiner der aufgeführten Arbeiten wird die Struktur und das chemische Verhalten der Verbindung 4 eingehender untersucht. Durch IR- und NMR-Messungen von 4 zeigten BÖHME und

---

18) A. Senning, Chem. Rev. 65, 388 (1965)

19) L. M. Jagupolskij und M. J. Dronkina, Zh. Gen. Chem. USSR 36, 1309 (1966)

SCHLOTTMANN[20], daß die Substanz im folgenden Gleichgewicht vorliegt:



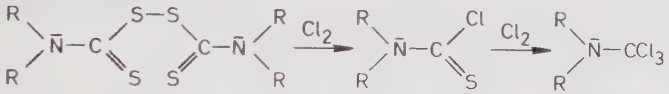
4 4'

R = CH_3, C_2H_5,

Die Synthese von 4 wurde wie folgt durchgeführt

a) aus sekundärem Amin mit Thiophosgen und anschließender Chlorierung in Chloroform analog zu JAROVENKO und VASILEVA[17],

b) durch Chlorierung des Thiuramdisulfids, Isolierung der entstehenden Thiocarbamoyl-Verbindung und erneute Chlorierung in Chloroform,



4

c) durch erschöpfende Chlorierung von Thiuramdisulfiden in Chloroform, die direkt zu 4 führte.

Kürzlich berichteten VIEHE und JANOUSEK[21] über die Verbindung 4 (R = CH_3), die sie ebenfalls durch erschöpfende Chlorierung des Bis-(dimethylthiocarbamoyl)-disulfids in Methylenchlorid darstellten. In einer Reihe von

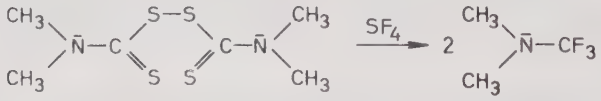
---

20) H. Böhme und B. U. Schlottmann, unveröffentlicht
B. U. Schlottmann, Diplom-Arbeit, Marburg 1970

21) H. G. Viehe und Z. Janousek, Angew. Chem. 83, 614 (1971)

interessanten Umsetzungen, die zu einem Teil auch schon von mir durchgeführt waren, charakterisiert er 4 ' als ein sehr reaktionsfähiges, vielseitig einzusetzendes Immonium-Salz, was bestätigt werden kann. Auf die Strukturvorstellungen, z. B. Lage des Dissoziationsgleichgewichtes zwischen 4 und 4 ' , wird allerdings noch einzugehen sein.

Ein Analogon von 4, in welchem das Chlor gegen Fluor ausgetauscht ist, hatten HARDER und SMITH[22] aus dem Thiuramdisulfid mit Schwefeltetrafluorid erhalten. Dieses reaktive, hydrolyse-



9

empfindliche Dimethyl-trifluormethylamin (9) entsteht nach TATTERSHALL[23] auch durch Fluorierung von Trichlornitrosomethan in Dimethylformamid mit Natriumfluorid. Strukturuntersuchungen von 9 zeigen, wie erwartet, daß die Verbindung nur in der kovalenten Form vorliegt, ähnlich wie das z. B. BÖHME und HILP[24] für die α-fluorierten Amine angaben.

"Perfluorierte" N-Trifluormethylamine, z. B. Tris-(trifluormethyl)-amin (10) und Bis-(trifluormethyl)-amin (11) sind von HASZELDINE[25] und HUDLICKY[26] als recht stabile Verbindungen

---

22) R. J. Harder und W. C. Smith, J. Amer. chem. Soc. 83, 3422 (1961)

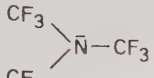
23) B. W. Tattershall, J. chem. Soc. (London) A 1970, 3263

24) H. Böhme und M. Hilp, Chem. Ber. 103, 104 (1970)

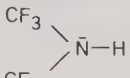
25) R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1951, 102

26) M. Hudlicky, Chemistry of Organic Fluorine Compounds, Pergamon Press, New York 1961

beschrieben. Dies steht im Einklang mit dem Verhalten



10



11

der von HOLTSCHMIDT[16] und Mitarbeiter gefundenen "perchlorierten" N-Trichlormethyl-aniline 6 und 7.
Das nach den Angaben von JAROVENKO und VASILEVA[17] dargestellte N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid zeigte ein interessantes NMR-Spektrum. Anhand dieser Verbindung wird im folgenden zunächst eine Methode zur Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{T_c}^{\neq}$ für längerkettige Alkylreste ($R \neq CH_3$) entwickelt[27]. Diese Methode wird an einer größeren Zahl von Substanzen auf ihre Richtigkeit und Aussagefähigkeit[28] überprüft. Danach soll auf die Verbindungsklasse selbst eingegangen werden.

---

27) B. U. Schlottmann, Tetrahedron Letters 1971, 1221
28) B. U. Schlottmann, Tetrahedron Letters 1971, 4051

2. Sterisch gehinderte Rotation der C-N-Bindung

2.1. N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid

2.1.1. ^{1}H-NMR-Spektrum[29]

N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid (12) zeigt in deuteriertem Chloroform (Abb. 1) für die Methylenprotonen anscheinend ein Quintett und für die Methylprotonen das erwartete Triplett. Durch Zusatz von Benzol-d_6 (Probe 12α = 0.01 Mol, Abb. 2) wird das Signal der Methylenprotonen weiter auseinandergeschoben und man erkennt zwei Quadrupletts; das Triplett der Methylprotonen spaltet auf. Setzt man weiteres Benzol-d_6 (Probe 12ß = 0.02 Mol, Probe 12γ = 0.03 Mol) hinzu, so werden die Signale der Methylen- und Methylprotonen noch weiter auseinandergeschoben, so daß für die Methylenprotonen anscheinend ein Sextett entsteht.

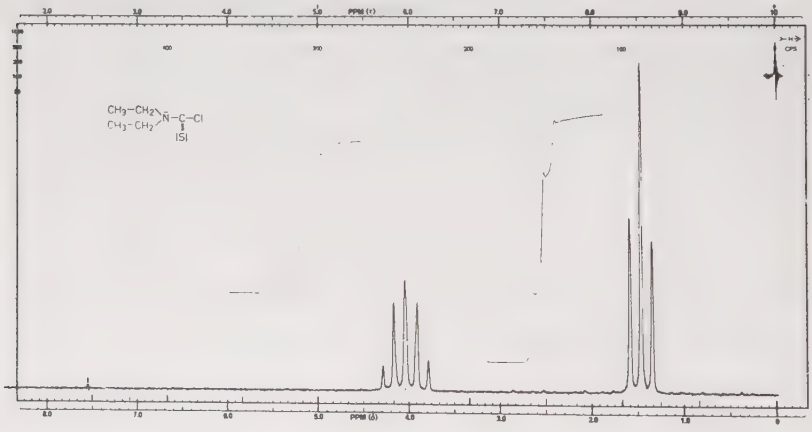


Abb. 1 ^{1}H-NMR-Spektrum von N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid in Chloroform-d_1 (12), TMS als externer Standard

29) Alle Angaben sind in ppm auf die δ-Skala bezogen; Linienbreite bei halber Höhe, Tetramethylsilan als interner Standard

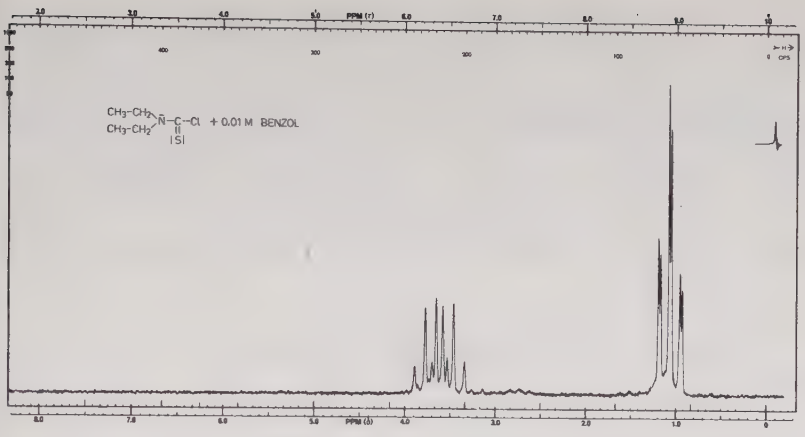
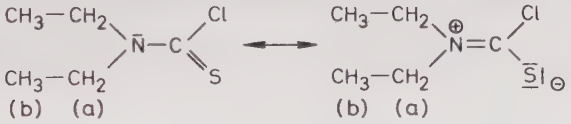


Abb. 2 ^{1}H-NMR-Spektrum von N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid in Chloroform-d_1 mit Zusatz von 0.01 M Benzol-d_6 (12α), TMS als externer Standard



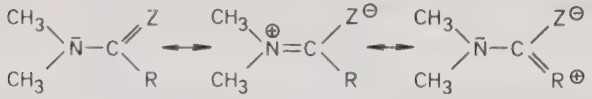
12

	(12)	(12α)	(12β)	(12γ)
Protonen (a)				
Chemische Verschiebung	4.04	3.71	3.62	3.52
Linienbreite (cps)	2.2	1.5	2.0	2.0
$J_{A(B),CH_2}$ (Hz)	7.12	7.26	7.16	7.02
Protonen (b)				
Chemische Verschiebung	1.47	1.16	1.08	1.00
Linienbreite (cps)	1.5	2.8	3.2	4.1
$J_{(A)B,CH_3}$ (Hz)	7.0	6.9	7.06	6.9

Tabelle 1 NMR-Spektren von N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid (siehe Text) in Chloroform-d_1

2.1.2. Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{T_c}^{\neq}$

In Zahlreichen Arbeiten[30)-34)] wird die Rotationshinderung der C-N-Bindung untersucht. An Systemen 13 werden sowohl Konzentrations- und Lösungsmittelabhängigkeiten[35)-38)] als auch Einflüsse der Substituenten am C-Atom untersucht.



A B C 13

Z: $=S$, $=O$, $=\overset{\oplus}{N}H_2$, $=CH(NO_2)$

R: $-H$, Alkyl, Aryl, $-CCl_3$, $-CF_3$, $-Cl$, $-OCH_3$, $-2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$

Für die Höhe der Rotationsbarriere sind die sterischen und die elektronischen Eigenschaften der Substituenten Z und R

---

30) A. Loewenstein und T. M. Connor, Ber. Bunsenges. physik. Chemie 67, 280 (1963)

31) W. Walter, E. Schaumann und H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. 68, 1597 (1964)

32) A. Allerhand und H. S. Gutowsky, J. chem. Physics 41, 2115 (1964)

33) H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970)

34) W. E. Stewart und T. H. Siddall III, Chem. Rev. 70, 517 (1970)

35) A. G. Whittaker und S. Siegel, J. chem. Physics 42, 3321 (1965)

36) J. V. Hatton und W. G. Schneider, Canad. J. Chem. 40, 1285 (1962)

37) M. L. Blanchard, A. Chevallier und G. J. Martin, Tetrahedron Letters 1967, 5057

38) J. C. Woodbrey und M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 84, 13 (1962)

verantwortlich. Stellt Z z. B. eine elektronenziehende Gruppe dar, so nimmt die π-Elektronendichte an der C-N-Bindung zu, wodurch die Rotation um diese Bindung erschwert wird. Ebenso hat der Substituent R Einfluß auf die Lage der π-Elektronendichte der C-N-Bindung. Bei einem Vergleich der Energiebarriere für Verbindungen mit R = CH_3 [39)40)] und R = OCH_3 [41)] bei gleichem Z zeigt sich, daß diese beim zweiten System tiefer liegt, da die π-Elektronendichte kleiner ist.

Der Einfluß von Substituenten am N-Atom, der bislang kaum untersucht ist, wird ebenfalls die Höhe der Energiebarriere beeinflußen. Eine große, raumerfüllende Gruppe (z. B. R = CCl_3) wird beispielsweise durch Wechselwirkung mit dem N-Atom das Molekül zu einer mehr planar ausgerichteten Struktur zwingen, deren Folge ist,daß die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem Übergangszustand der Rotation kleiner wird; d. h. die Höhe der Rotationsbarriere nimmt ab[32)], Die in der Literatur beschriebenen Systeme sind meist N,N-Dimethyl- oder ähnliche Verbindungen, bei denen die Bestimmung der Koaleszenztemperatur T_c und der Tieftemperaturaufspaltung $\Delta\nu$ in der Regel so durchgeführt wird, das zwei Singuletts gleicher Intensität durch Temperaturänderung in ein Singulett übergeführt werden[42)]. Dabei ist $\Delta\nu$ die maximale Aufspaltung der Signale bei tiefer Temperatur und

---

39) A. Mannschreck, Tetrahedron Letters 1965, 1341

40) R. C. Neumann, jr. und V. Jonas, J. Amer. chem. Soc. 90, 1970 (1968)

41) E. Lustig, W. R. Benson und N. Dey, J. org. Chem. 32, 851 (1967)

42) H. Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, Springer-Verlag Berlin 1965, S. 75

T_c die Temperatur, bei der die Anteile beider Formen (sterisch gehinderte und frei rotierende) gleich groß sind. Mit Hilfe der EYRINGschen Gleichung wird die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{T_c}^{\neq}$ berechnet[43].

$$k_r = \frac{T_c \, K_B}{h} \cdot \exp\left(-\Delta G_{T_c}^{\neq} / RT_c\right)$$

k_r = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

T = absolute Temperatur

K_B = BOLTZMANN-Konstante

h = PLANCKsches Wirkungsquantum

Dabei gilt für die mittlere Lebensdauer einer Form

$$\tau = \frac{1}{k_r} = \frac{\sqrt{2}}{\pi \cdot \Delta\nu}$$

Umgeformt lautet die Gleichung dann

$$\Delta G_{T_c}^{\neq} = 4.57 \; T_c \; (10.32 + \log T / k_r)$$

JAESCHKE[44] und Mitarbeiter bestimmten und berechneten die Koaleszenztemperatur auch für Systeme, die eine Aufspaltung eines Singuletts in zwei Singuletts ungleicher Intensität zeigen. In wenigen Arbeiten[45]-[50] sind temperaturabhängige Änderungen

---

43) A. Forst und R. Pearson, Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1967

44) A. Jaeschke, H. Muensch, H. G. Schmid, H. Friebolin und A. Mannschreck, J. Mol. Spectry. 31, 14 (1969)

45) A. Loewenstein, A. Melera, P. Rigny und W. Walter, J. phys. Chem. 68, 1597 (1964)

46) A. G. Whittacker, D. W. Moore und S. Siegel, J. phys. Chem. 68, 3431 (1964)

47) R. M. Hammaker und B. A. Gugler, J. Mol. Spectry. 17, 356 (1965)

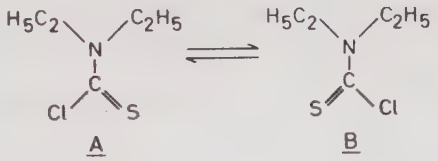
48) J. L. Richards, D. S.Tarbell und E. H. Hoffmeister, Tetrahedron 24, 6485 (1968)

49) H. C. Brinkhoff, A. M. Grotens und J. J. Steggarda, Rec. Trav. Chim Pays-Bas 89, 11 (1970)

50) N. K. Wilson, J. phys. Chem. 75, 1067 (1971)

von Signalen höherer Ordnung beschrieben. Teilweise werden dabei auch Koaleszenztemperaturen abgeleitet, wobei allerdings die verschiedenen Methoden zu recht unterschiedlichen Werten führen.

Das Spektrum von N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid (12) ist durch ein A_3X_2-System charakterisiert, bei dem die freie Aktivierungsenthalpie für ein Spektrum höherer Ordnung gerechnet und damit eine Aussage über den Einfluß der Substituenten am N-Atom gemacht werden kann. Die beiden Diastereotopomeren A und B sind chemisch gleich.



Im NMR-Spektrum sind in A und B aber die beiden Äthylgruppen nicht mehr äquivalent, als Folge tritt anscheinend ein Quintett für die Methylenprotonen auf, denn die beiden CH_2-Gruppen zeigen Quadrupletts, deren chemische Verschiebungswerte verschieden sind. In der Zeiteinheit überwindet also nur ein ganz geringer Bruchteil der Moleküle die Energiebarriere. Die Rotation um die C-N-Bindung findet "selten"[33] statt; die eigentliche Rotation für das einzelne Molekül ist wegen der geringen Trägheitsmomente sehr schnell. Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_r gilt: $k_r \ll \pi \cdot \Delta\nu / \sqrt{2}$ Die Erhöhung der Temperatur bewirkt "häufiger" eine Rotation, das bedeutet, daß ein größerer Teil der Moleküle in der Zeiteinheit die Energiebarriere überwindet. Es resultiert ein Quadru-

plett mittlerer chemischer Verschiebung.

Es ist also möglich, durch Temperaturerhöhung die Signale für die CH_2-Protonen in ein Quadruplett und für die CH_3-Protonen in ein Triplett zu überführen (Abb. 3).

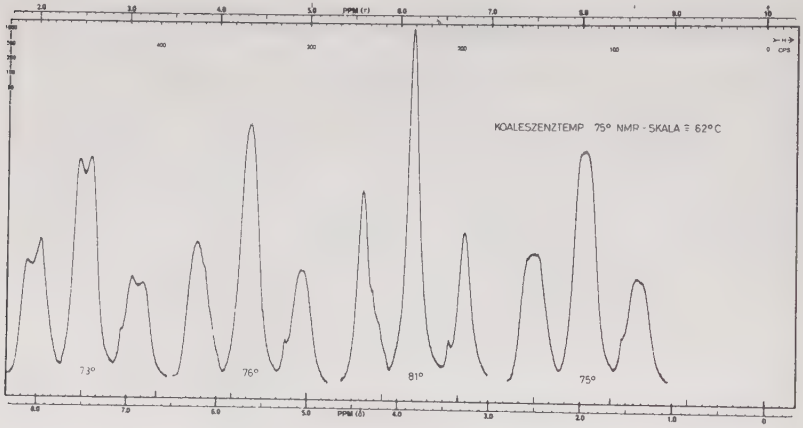


Abb. 3 NMR-Spektrum von N,N-Diäthyl-thiocarbamoyl-chlorid (12); Übergang des Tripletts; Dehnung 100 Hz

Zur Bestimmung von T_c und $\Delta\nu$, die wie oben definiert sind, werden die Spektren im Dehnungsbereich 100 Hz aufgenommen. Die maximale Aufspaltung $\Delta\nu$ bei tiefer Temperatur des Methylensignals, eines scheinbar unsymmetrischen Quintetts, das sich aus zwei Quadrupletts zusammensetzt, wird aus den Linienschwerpunkten bestimmt (Abb. 4).

Ähnlich wird $\Delta\nu$ bei den Proben mit Benzolzusatz ermittelt. Die Bestimmung von $\Delta\nu$ der aufgespaltenen Tripletts bereitet keine Schwierigkeit, da jeweils der Abstand des mittleren höchsten Peaks leicht zu bestimmen ist.

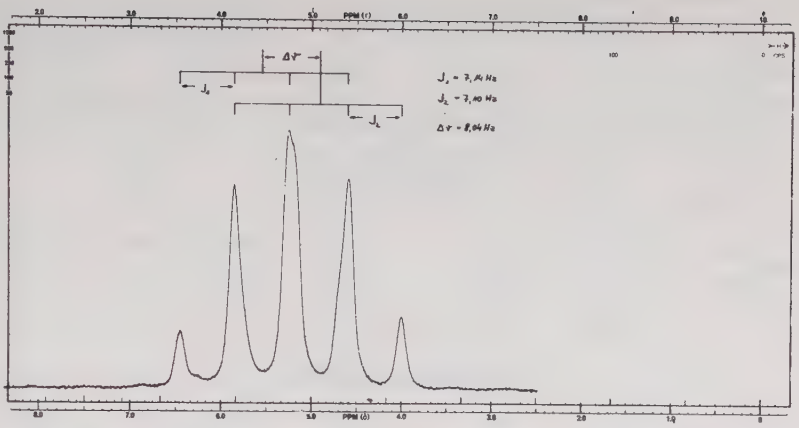


Abb. 4 NMR-Spektrum von N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid (12); Dehnung 100 Hz; Auswertung von $\Delta\nu$

Aus den so erhaltenen Werten läßt sich mit der EYRINGschen Gleichung die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{T_c}^{\neq}$ angeben. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Aussagefähigkeit der Beziehung mit Vorbehalten hingestellt werden muß, da dieses A_3X_2-System theoretisch einigermaßen kompliziert zu berechnen ist.

Probe	$\Delta\nu$ a) [Hz]	T_c a) [°C]	[°K]	$\Delta G_{T_c}^{\neq}$ b) [Kcal/Mol]	$\overline{\Delta G_{T_c}^{\neq}}$ b)
		Methyl-Signal			
12α	2.12	55	328	18.24	
12ß	3.25	60	333	18.25	
12γ	4.56	62	335	18.13	
		Methylen-Signal			
12	8.04	81	354	18.80	18.80
12α	12.70	83.5	357	18.62	18.43
12ß	13.26	86	359	18.27	18.48
12γ	14.22	87	360	18.68	18.41

Tabelle 2 Temperaturabhängigkeit der Methyl- und Methylen-Signale im NMR-Spektrum von N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid. Erläuterungen siehe Text.
a) Der Meßfehler beträgt max. $\pm$ 0.5 Hz und $\pm$ 2° *)
b) Fehler $\pm$ 0.2 bis 0.5 kcal/Mol *)

Die jeweiligen Mittelwerte der freien Aktivierungsenthalpie $\overline{\Delta G_{T_c}^{\neq}}$ der Methyl- und Methylenprotonen (Tabelle 2) liegen gut beieinander. Die Lösungsmittelabhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie wird durch diese Messungen bestätigt.

*) Die unter a) und b) gemachten Angaben gelten auch für die späteren Werte der freien Aktivierungsenthalpie

2.1.3. Modellberechnung mit dem Programm FREQUINT IV[51)]

Das FREQUINT IV-Rechenprogramm*) ermöglicht es, durch quantenmechanische Näherungsrechnung aus vorgegebenen Werten für bis zu sieben miteinander koppelnde Kerne mit dem Spin 1/2 NMR-Spektren vorherzusagen. Dabei wird von den aus den experimentellen Spektren näherungsweise bestimmbaren Parametern, wie chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Linienhalbwertsbreiten, ausgegangen. Für das vorliegende A_3X_2-System, in dem fünf miteinander gekoppelte Kerne mit dem Spin 1/2 vorhanden sind, lassen sich sowohl die Signale für den A-Teil, als auch die Signale für den X-Teil getrennt berechnen und als Intensitäts-Frequenz-Liste abspeichern.
In das Programm werden eingegeben die chemische Verschiebung, die Kopplungskonstante (7.1), die Höhe des größten Maximums (17.2), die Zahl der in Wechselwirkung stehenden Kerne (zwei Kerne für den X-Teil und drei Kerne für den A-Teil), die untere und obere Grenze des Frequenzbereiches (100.0 bis 200.0), die Größe der Intervallschritte (0.2) und die Linienhalbwertsbreite (1.2). Es werden für zwei verschiedene Verschiebungswerte (163.3 und 155.0; $\Delta\nu$= 8.3 Hz; vgl. Tabelle 2, Seite 16) des X-Teils zwei Intensitäts-Frequenz-Listen abgespeichert (Abb. 5 und 6).

---

51) A. A. Bothner-By und S. Castellano, "FREQUINT IV", Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania

*) Herrn Dr. F. Bär, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, möchte ich an dieser Stelle danken

FREQINT IV

RUN NUMBER 3 5 SCHLOTTMANN

NUCLEI	FR1	FR2	STEP	WIDTH	PLOT	ACCEPT
5	100.000	200.000	0.200	1.200	1.000	0.000001

GROESSTES MAXIMUM = 17.2

ISO VALUES= 1 1 1 1 1

W(1)= 163.30
W(2)= 163.30
W(3)= 0.00
W(4)= 0.00
W(5)= 0.00

A(1,2)= 10.00
A(1,3)= 7.10
A(1,4)= 7.10
A(1,5)= 7.10
A(2,3)= 7.10
A(2,4)= 7.10
A(2,5)= 7.10
A(3,4)= 10.00
A(3,5)= 10.00
A(4,5)= 10.00

PLOT OF INTENSITY VS. FREQUENCY FOR FREQUENCIES BETWEEN 100.0 AND 200.0 CPS

FREQUENCY	INTENSITY	FREQUENCY	INTENSITY	FREQUENCY	INTENSITY	FREQUENCY	INTENSITY
100.00	0.0	162.80	0.0	176.80	0.0		
150.20	0.0	164.40	0.0	177.00	0.0		
150.40	0.0	164.60	0.1	200.00	0.0		
150.60	0.0	164.80	0.1				
150.80	0.1	-165.00	-0.2				
151.00	0.1	165.20	0.3				
151.20	0.2	165.40	0.5				
151.40	0.3	165.60	0.8				
151.60	0.5	165.80	1.4				
151.80	0.9	166.00	2.5				
152.00	1.7	166.20	4.6				
152.20	-2.8	166.40	7.7				
152.40	4.2	166.60	11.2				
153.00	6.2	167.20	15.3				
153.20	5.1	167.40	13.0				
153.40	4.1	167.60	9.8				
153.60	2.5	167.80	6.6				
153.80	1.7	168.00	4.0				
154.00	0.9	168.20	2.3				
-154.20	-0.5	168.40	1.3				
154.40	0.3	168.60	0.8				
154.60	0.2	168.80	0.5				
154.80	0.1	-169.00	-0.3				
155.00	0.1	169.20	0.2				
155.20	0.0	169.40	0.1				
155.40	0.0	169.60	0.1				
155.60	0.0	169.80	0.0				
157.20	0.0	170.00	0.0				
157.40	0.1	171.40	0.0				
-157.60	-0.1	171.60	0.0				
157.80	0.2	171.80	0.0				
158.00	0.3	172.00	0.0				
158.20	0.5	-172.20	-0.1				
158.40	0.7	172.40	0.1				
158.60	1.1	172.60	0.2				
158.80	1.9	172.80	0.3				
159.00	3.5	173.00	0.6				
159.20	6.4	173.20	1.1				
159.40	10.0	173.40	1.9				
-159.60	-13.7	173.60	2.9				
159.80	16.3	173.80	3.9				
160.00	17.2	174.00	4.6				
160.20	15.8	-174.20	-4.8				
160.40	12.8	174.40	4.4				
160.60	9.1	174.60	3.6				
160.80	5.8	174.80	2.5				
161.00	3.4	175.00	1.6				
161.20	1.9	175.20	0.9				
161.40	1.1	175.40	0.5				
161.60	-0.7	175.60	0.3				
161.80	0.4	175.80	0.2				
162.00	0.3	176.00	0.1				
162.20	0.2	-176.20	-0.1				
162.40	0.1	176.40	0.0				
162.60	0.1	176.60	0.0				

Abb. 5 Intensitäts-Frequenz-Liste eines Quadrupletts des X-Teils. Chemische Verschiebung 163.3

FREQUENT IY

RUN NUMBER 4 5 SCHLOTTMANN

NUCLEI	FR1	FR2	STEP	WIDTH	PLOT	ACCEPT
5	100.000	200.000	0.200	1.200	1.000	0.000001

GROESSTES MAXIMUM - 17.2

ISO VALUES: 1 1 1 1 1

W(1)= 155.00
W(2)= 155.00
W(3)= 0.00
W(4)= 0.00
W(5)= 0.00

A(1,2)= 10.00
A(1,3)= 7.10
A(1,4)= 7.10
A(1,5)= 7.10
A(2,3)= 7.10
A(2,4)= 7.10
A(2,5)= 7.10
A(3,4)= 10.00
A(3,5)= 10.00
A(4,5)= 10.00

PLOT OF INTENSITY VS. FREQUENCY FOR FREQUENCIES BETWEEN 100.0 AND 200.0 CPS

FREQUENCY	INTENSITY	FREQUENCY	INTENSITY	FREQUENCY	INTENSITY	FREQUENCY	INTENSITY
100.00	0.0	154.40	0.1	168.20	0.0		
-141.80	0.0	154.60	0.0	168.40	0.0		
142.00	0.0	156.00	0.0	168.60	0.0		
142.20	0.0	156.20	0.0	200.00	0.0		
142.40	0.1	-156.40	-0.1				
142.60	0.1	156.60	0.2				
142.80	0.2	156.80	0.3				
143.00	0.3	157.00	0.4				
143.20	0.4	157.20	0.7				
143.40	0.7	157.40	1.1				
143.60	1.3	157.60	1.8				
-143.80	-2.3	157.80	3.4				
144.00	3.5	158.00	6.0				
144.20	4.9	158.20	9.4				
144.40	5.9	-158.40	-13.9				
144.60	6.5	158.60	15.2				
144.80	6.0	158.80	15.9				
145.00	5.1	159.00	14.6				
145.20	3.7	159.20	11.8				
145.40	2.4	159.40	8.5				
145.60	1.4	159.60	5.5				
-145.80	0.7	159.80	3.4				
146.00	0.4	160.00	1.9				
146.20	0.3	160.20	1.1				
146.40	0.2	-160.40	-0.7				
146.60	0.1	160.60	0.4				
146.80	0.1	160.80	0.3				
147.00	0.0	161.00	0.2				
147.20	0.0	161.20	0.1				
147.40	0.0	161.40	0.0				
149.00	0.0	161.60	0.0				
-149.20	-0.1	161.80	0.0				
149.40	0.2	163.20	0.0				
149.60	0.2	163.40	[illegible]				
149.80	[illegible]	163.60	[illegible]				
150.00	0.6	163.80	[illegible]				
150.20	0.9	164.00	[illegible]				
150.40	1.5	164.20	[illegible]				
150.60	2.6	164.40	[illegible]				
150.80	[illegible]	164.60	[illegible]				
151.00	[illegible]	164.80	[illegible]				
-151.20	-12.0	165.00	[illegible]				
151.40	15.[illegible]	165.20	[illegible]				
151.60	17.[illegible]	165.40	[illegible]				
151.80	17.1	165.60	[illegible]				
152.00	14.8	165.80	[illegible]				
152.20	11.5	166.00	[illegible]				
152.40	7.[illegible]	166.20	[illegible]				
152.60	5.0	166.40	[illegible]				
152.80	[illegible]	166.60	[illegible]				
153.00	1.6	166.80	[illegible]				
-153.20	-[illegible]	167.00	[illegible]				
153.40	0.6	167.20	[illegible]				
153.60	0.4	167.40	[illegible]				
153.80	[illegible]	-167.60	[illegible]				
154.00	[illegible]	167.80	[illegible]				
154.20	0.1	168.00	0.1				

Abb. 6 Intensitäts-Frequenz-Liste eines Quadrupletts des X-Teils. Chemische Verschiebung 155.0

Diese beiden Spektren werden addiert und mit einem gesonderten Rechenprogramm durch einen CALCOMP-PLOTTER zeichnerisch ausgedruckt (siehe Anhang). Durch geeignete Wahl der Differenz der chemischen Verschiebung resultiert z. B. das addierte Quintett der Abb. 7.

Abb. 7 Ausgedrucktes Quintett

Durch schrittweise Variation der chemischen Verschiebung, d. h. durch Verkleinerung oder Vergrößerung von $\Delta\nu$, kann gezeigt werden, daß das Quintett in ein Quadruplett (Abb. 8) übergeht. Diese Übergänge sind den experimentell gefundenen in Linienbreite und Intensitätsverhältnis ähnlich.
Die gleiche Rechnung kann für die Signale zweier sich um $\Delta\nu$ unterschiedlicher A-Teil-Spektren angewendet werden, wobei die zwei Tripletts über mehrere Zwischenschritte in ein einzelnes, scharfes Triplett übergehen (Abb. 9).

Abb. 8 Durch Rechnung dargestellte Veränderung eines Quintetts in ein Quadruplett

Abb. 9 Durch Rechnung dargestellte Veränderung eines aufgespaltenen Tripletts in ein scharfes Triplett

2.2. N,N-Dialkyl-thiocarbamoylchloride

2.2.1. ^{1}H-NMR-Daten. Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie

Die in den Tabellen aufgeführten Thiocarbamoylchloride wurden dargestellt durch Umsetzung von

a) Thiuramdisulfiden mit Chlor[52)]

b) 1 Mol Thiophosgen mit 1 Mol Aminhydrochlorid[53)54)]

c) 1 Mol Thiophosgen mit 2 Moll. sekundärem Amin[55)-59)]

---

52) E. J. Ritter, US-Pat. 2 466 276 (2. Febr. 1946), Sharples Chemical Inc.; C. A. 43, 5038 c (1949)

53) O. Billeter und H. Rivier, Chem. Ber. 37, 4319 (1904)

54) L. Lieber und J. P. Trivedi, J. org. Chemistry 25, 650 (1961)

55) O. Billeter, Chem. Ber. 26, 1686 (1893)

56) J. v. Braun, Chem. Ber. 36, 2274 (1903)

57) M. Mazzara, Gazz. Chim. Ital. 23, 38 (1893)

58) W. Ried, H. Hillenbrand und G. Orkel, Liebigs Ann. Chem. 590, 127 (1954)

59) L. Lieber, C. N. R. Rao, C. B. Lawyer und J. P. Trivedi, Canad. J. Chem. 41, 1643 (1963)

A B

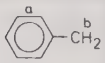
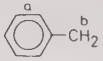
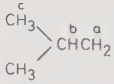
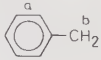
Verbindung	R	(R$_2$)	R'	Verbindung	R	(R$_2$)	R'
14	$\overset{a}{CH_3}$			20	$\overset{d}{CH_3}\overset{c}{CH_2}$		
12	$\overset{b}{CH_3}-\overset{a}{CH_2}$			21			
15	$\overset{c}{CH_3}\overset{b}{CH_2}\overset{a}{CH_2}$			22			
16				23			
17	$\overset{d}{CH_3}\overset{c}{CH_2}\overset{b}{CH_2}\overset{a}{CH_2}$			24			
18				25			
19	$\overset{c}{CH_3}$						

Tabelle 3 Vermessene Thiocarbamoylchloride; Bezeichnung der Protonen

Verbindung	R_2	Chemische Verschiebung (δ in ppm, TMS als interner Standard) für die Signale der Protonenart in $CDCl_3$ a	b	c	d
12	C_2H_5	4.04 qi qi—q	1.47 t t—2t		
12c	+ C_6D_6	3.52 sxt sxt—q	1.00 t,t 2t—t		
15	C_3H_7	3.84 q q—t	1.82 xt	0.97 t t—2t	
16	iso-C_3H_7	3.53 m	1.37 m		
17	C_4H_9	3.83 q q—t	2.10 bis	1.26 m	0.97 t
18	iso-C_4H_9	3.75 t t—d	2.40 m	0.99 d d—2d	
19	R :CH_3 R':$CH_2C_6H_5$	7.42 s	5.30 d	3.45 t	
20	R :C_2H_5 R':$CH_2C_6H_5$	7.37 s	5.30 d	3.88 q	1.30 t
21	$CH_2C_6H_5$	7.33 s	5.19 s		
22	C_4H_8	3.84 m	2.13 m		
23	C_5H_{10}	4.12 m	(b+c) 1.73 m		
24	C_6H_{12}	3.60	(b+c) 1.71 m		
25	C_4H_8O	4.15 m	3.68 m		

Tabelle 4 ^{1}H-NMR-Daten der Thiocarbamoylchloride; s Singulett, d Dublett, t Triplett, q Quadruplett, qui Quintett, sxt Sextett, m Multiplett. Erläuterungen siehe Text

Die Buchstaben hinter den chemischen Verschiebungen geben die Signalart bei Normal-NMR-Temperatur (ungefähr 38°) an.

qi—q zeigt die Signalveränderung in Abhängigkeit zu der Temperatur an, z. B. verändert sich das Quintett der Methylenprotonen des N,N-Diäthyl-carbamoylchlorids (12) in ein Quadruplett.

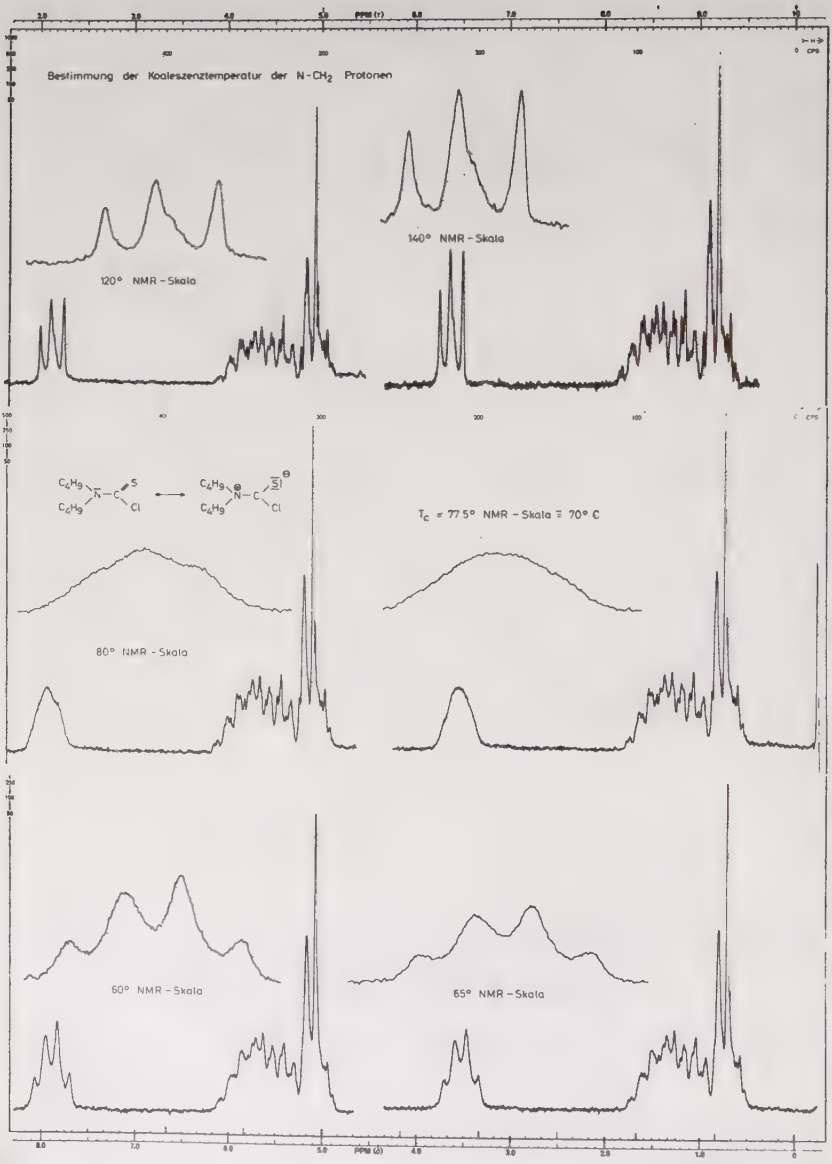


Abb. 10 Bestimmung der Koaleszenztemperatur der N-CH_2-Protonen im N,N-Dibutyl-thiocarbamoylchlorid (17). Dehnung 100 Hz

Verbindung	R_2	$\Delta\nu$ a) [Hz]	T_c a) [°C]	$\Delta G_{T_c}^{\neq}$ b) [Kcal/Mol]	$\overline{\Delta G_{T_c}^{\neq}}$ b) [Kcal/Mol]
		Protonen a			
12	C_2H_5	8.04	81	18.80	
15	C_3H_7	7.80	77	18.60	
17	C_4H_9	1.74	-	-	
18	iso-C_4H_9	7.31	64	17.93	
		Protonen b			
14	CH_3	-	-	-	19.00[60]
12	C_2H_5	0.94	-	-	18.80
15	C_3H_7	1.00	41	17.90	18.25
17	C_4H_9	5.70	-	-	-
18	iso-C_4H_9	1.00	38	17.73	17.83

Tabelle 5 Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{T_c}^{\neq}$ der Thiocarbamoylchloride

Der Vergleich der $\overline{\Delta G_{T_c}^{\neq}}$ - Werte zeigt eine Abnahme der Energiebarriere mit zunehmender Kettenlänge der Alkylgruppen. Der elektronenabstoßende Effekt der Alkylgruppen verringert die π-Elektronendichte der C-N-Bindung. Abgesehen von diesem elektronischen Einfluss werden auch die sterischen Eigenschaften der Alkylgruppen eine Rolle spielen. Der sterische Einfluß wird ebenfalls die Energiebarriere senken, da eine zunehmende Raumerfüllung der Gruppen durch eine verstärkte Wechselwirkung mit dem N-Atom das Molekül zu einer mehr planar ausgerichteten Struktur zwingt. Dadurch wird die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem Übergangszu-

60) R. C. Neumann, jr., D. N. Roark und V. Jonas, J. Amer. chem. Soc. 89, 3412 (1967)

stand der Rotation verkleinert.

Diese experimentellen Daten zeigen, daß diese kernresonanzspektroskopische Bestimmungsmethode von T_c und $\Delta\nu$ und die daraus resultierende Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{T_c}^{\neq}$ eine einfache Möglichkeit eröffnet, den Einfluß von Alkylgruppen zumindest halbquantitativ abzuschätzen. Die folgenden Untersuchungen an N,N-Dialkyl-carbamoylchloriden, Bis-(dialkylthiocarbamoyl)-disulfiden und N,N-Dialkyl-thiocarbamaten sollen diese Befunde stützen.

2.3. N,N-Disubstituierte Carbamoylchloride

2.3.1. ^{1}H-NMR-Daten. Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie

Die in den Tabellen aufgeführten Carbamoylchloride wurden dargestellt durch Umsetzung von sekundärem Amin[61)62)] oder tertiärem Amin[63)] mit Phosgen in Toluol, gelegentlich habe ich sie auch durch Hydrolyse von N,N-disubstituierten Trichlormethylaminen[17)] mit der berechneten Menge Wasser gewonnen.

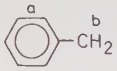
Verbindung	R	(R_2)	R'
26		$^{a}CH_3$	
27	$^{c}CH_3$		
28		$^{b}CH_3-^{a}CH_2$	
29		$^{c}CH_3-^{b}CH_2-^{a}CH_2$	
30			

Tabelle 6 Vermessene Carbamoylchloride. Bezeichnung der Protonen

61) W. R. Boon, J. chem. Soc. (London) 1947, 313

62) H. Tilles, J. Amer. chem. Soc. 81, 714 (1959)

63) V. A. Rudenko, A. J. Jakubowitsch und T. J. Nikiforova, Zh. Gen. Chem. USSR 17, 2256 (1947)

Verbindung	R_2	Chemische Verschiebung (δ in ppm, TMS als interner Standard) für die Signale der Protonenart in Chloroform-d_1 a	b	c
26	CH_3	3.09 d d—s	-	-
27	R :CH_3 R':CH_2-C_6H_5	7.35 s	4.63 s s—d	3.03 s (breit) s—d
28	C_2H_5	3.52 q (breit) q—q	1.22 t t—2t	-
29	C_3H_7	3.40 t t—m	1.68 sxt sxt—m	0.92 t t—2t
30	C_6H_5	7.35 s s—d	-	-

Tabelle 7 ^{1}H-NMR-Daten der Carbamoylchloride, Abkürzungen und Erläuterungen siehe Legende der Tabelle 4, Seite 25

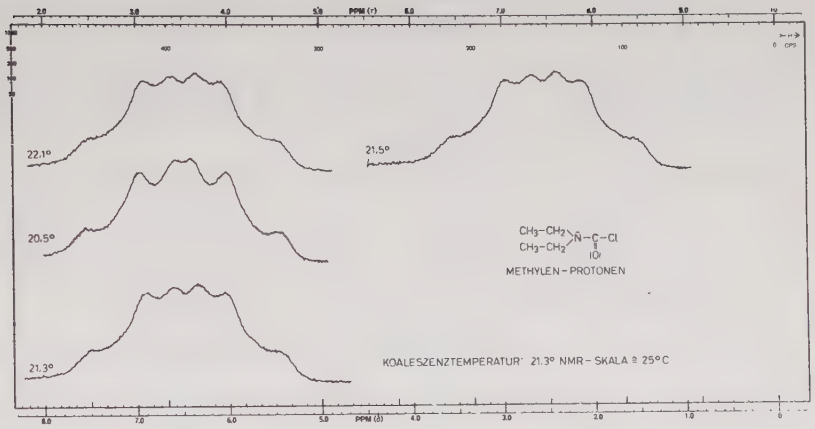


Abb. 11 Bestimmung der Koaleszenztemperatur der Methylenprotonen von N,N-Diäthyl-carbamoylchlorid (28); Dehnung 100 Hz

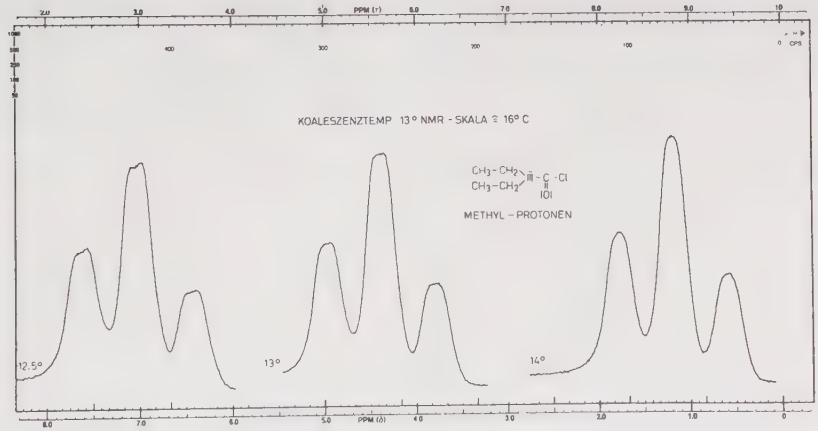


Abb. 12 Bestimmung der Koaleszenztemperatur der Methylprotonen von N,N-Diäthyl-carbamoylchlorid (28); Dehnung 100 Hz

Verbindung	R,R'	$\Delta\nu$ a) [Hz]	T_c a) [°C]	$\Delta G_{T_c}^{\neq}$ b) [Kcal/Mol]
		Protonen a		
28	C_2H_5	6.90	25	15.82
29	C_3H_7	6.60	24	15.79
30	C_6H_5	4.00	18	13.73
		Protonen b		
27	CH_2-C_6H_5	8.20	39	16.49
28	C_2H_5	3.30	16	15.74
29	C_3H_7	2.66	10	15.53
		Protonen c		
27	CH_3	3.50	24	16.16
29	C_3H_7	1.20	2	15.51

		1.$\Delta G^{\neq}$	2.$\Delta G^{\neq}$	3.$\Delta G^{\neq}$ [Kcal/Mol]	$\overline{\Delta G_{T_c}^{\neq}}$
26	CH_3	-	-	-	16.80[60]
27	R :CH_3 R':$CH_2C_6H_5$	16.40	16.16	-	16.32
28	C_2H_5	15.82	15.74	-	15.78
29	C_3H_7	15.79	15.53	15.51	15.61
30	C_6H_5	13.37	-	-	13.37

Tabelle 8 Freie Aktivierungsenthalpien der Carbamoylchloride
a) b) siehe Tabelle 2, Seite 16

64) R. C. Neumann, jr. und L. B. Young, J. phys. Chem. 69, 2570 (1965)

Der Vergleich zwischen den Thiocarbamoyl- und Carbamoylchloriden zeigt, daß die Werte für die Höhe der Rotationsbarriere bei den ersteren höher liegen. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen, wie sie bei Untersuchungen an Dimethylacetamid/Dimethylthioacetamid[45], Dimethylformamid/Dimethylthioformamid[64] und N,N-Dimethyl-carbamoylchlorid/N,N-Dimethyl-thiocarbamoylchlorid[60] gefunden wurden. Als mögliche Erklärung dieses experimentellen Befundes ist dabei die Tatsache anzusehen, daß der Schwefel eine geringere Neigung zur Ausbildung von Doppelbindungen zeigt. Die Werte der Tabelle 8 weisen wiederum daraufhin, daß eine Verlängerung der Alkylkette eine Senkung der Energiebarriere zur Folge hat. Dieser Befund wird besonders deutlich am N,N-Diphenylcarbamoylchlorid (30), bei dem die große, raumerfüllende Phenylgruppe direkt auf das N-Atom einwirkt und die Differenz der Energie zwischen dem Grundzustand und dem Übergangszustand der Rotation durch eine mehr planar ausgerichtete Struktur des Moleküls verkleinert.

---

64) R. C. Neumann, jr. und L. B. Young, J. phys. Chem. 69, 2570 (1965)

2.4. Bis-(dialkylthiocarbamoyl)-disulfide

2.4.1. ^{1}H-NMR-Daten. Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie

Die in den Tabellen aufgeführten Thiuramdisulfide wurden dargestellt durch Umsetzung von

a) sekundärem Amin mit Schwefelkohlenstoff unter Basenkatalyse, Isolierung des Dithiocarbamates und Oxidation mit Jod[65] und

b) sekundärem Amin mit Schwefelkohlenstoff und direkter Oxidation mit Jod[66].

A B

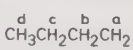
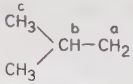
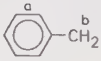
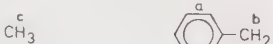
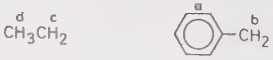
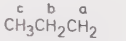
Verbindung	R (R_2) R'	Verbindung	(R_2)
31		38	
32		39	
33		40	
34		41	
35		42	
36		43	
37		44	

Tabelle 9 Vermessene N,N,N',N'-Tetraalkylthiuramdisulfide. Bezeichnung der Protonen

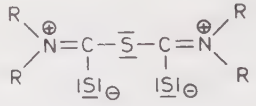
65) J. v. Braun, Chem. Ber. 35, 817 (1902)
66) S. Akerström, Arkiv Kemi 14, 387 (1959)

Verbindung	R_2	Chemische Verschiebung (δ in ppm, TMS als innerer Standard) für die Signale der Protonenart in Chloroform-d_1 a	b	c	d
31	CH_3	3.67 s s—d			
31a	+ C_6D_6	3.42 s			
32	C_2H_5	4.01 q q—2q	1.36 t (breit) t—2t		
32a	+ C_6D_6	3.88 q	1.26 t		
33	$C_6H_5CH_2$	7.43 s s—d	5.31 s (breit) s—d		
34	R :CH_3 R':$C_6H_5CH_2$	7.35 s s—d	5.30 s (breit) s—d	3.47 s s—d	
35	R :C_2H_5 R':$C_6H_5CH_2$	7.34 s s—d	5.32 d d—s	4.00 q q—qi	1.31 t t—m
36	C_3H_7	3.97 m	1.88 sxt	1.00 t t—q	
37	iso-C_3H_7	4.97 m	1.57 d		
38	C_4H_9	3.97 t t—m	2.10 bis	1.20 m	0.98 d d—t
39	iso-C_4H_9	3.93 d d—d	2.51 m	1.03 d d—t	
40	C_6H_5	schwer löslich			
41	C_4H_8	4.02 m	2.12 m		
42	C_5H_{10}	4.28 m	1.78 m		
43	C_6H_{12}	4.26 t	1.50 bis	2.30 m	
44	C_4H_8O	4.35 m	3.88 m		

Tabelle 10 ^{1}H-NMR-Daten der Bis-(dialkylthiocarbamoyl)-disulfide. Abkürzungen und Erläuterungen siehe Legende der Tabelle 4, Seite 25

Die gehinderte Rotation der S_2C-NR_2-Bindung in Thiuramdisulfiden wurde zuerst von RICHARDS[48] vorausgesagt, und zwar bei Temperaturen unterhalb von -40°.

BRINKHOFF, CROTENS und STEGGARDA[49] wiesen nach, daß eine Veränderung der Signale schon bei Temperaturen oberhalb von 0° stattfindet. Sie berichten über die Existenz der gehinderten Rotation um die C-N-Bindung in Tetramethyl- (31), Tetraäthyl- (32) und Tetrabutyl-thiuramdisulfid (38) und in deren Zink-, Cadmium- und Quecksilber-Komplexen, geben allerdings keine Werte für Aktivierungsparameter an. Außerdem sind die von ihnen aufgeführten chemischen Verschiebungswerte und Temperaturangaben mit Vorbehalten anzusehen, da sie nicht im 100 Hz-Meßbereich arbeiteten und somit zu nur ungenauen Angaben kommen können. WILSON[50] veröffentlichte kürzlich für Thiuram-monosulfide und -disulfide (Tetramethyl- (31), Tetraäthyl- (32) und Dicyclopentamethylen (42)) ermittelte Aktivierungsparameter, wobei allerdings nur für 32 Werte für die Koaleszenztemperatur angegeben werden. Der interessante Befund, daß die Energiebarriere der Monosulfide höher als die der Disulfide liegt, wird durch den größeren Anteil des Doppelbindungscharakters in den Monosulfiden und mit der größeren Bedeutung der Grenzstruktur C gedeutet. Außerdem ist für die höhere



C

Energieschwelle eine zusätzliche sterische Hinderung der Alkylgruppe mit dem Thiocarbonyl-Schwefel aufgrund der kürzeren Schwefelbrücke in den Monosulfiden verantwortlich.

Verbindung	R,R'	$\Delta\nu$ [Hz] a)	T_c [°C] a)	$\Delta G_{T_c}^{\neq}$ [kcal/Mol] b)
		Protonen a		
31	CH_3	2.38	9	15.93
32	C_2H_5	1.64	2	15.72
33	$C_6H_5CH_2$	3.98	9	15.63
34	$C_6H_5CH_2$	4.00	9	15.64
35	$C_6H_5CH_2$	5.00	8	15.46
		Protonen b		
32	C_2H_5	11.64	21	15.71
33	$C_6H_5CH_2$	13.42	24	15.78
34	$C_6H_5CH_2$	8.20	16	15.63
35	$C_6H_5CH_2$	9.90	16	15.52
38	C_4H_9	-	0	-
		Protonen c		
34	CH_3	4.80	10	15.59
36	C_3H_7	6.80	17	15.79
39	iso-C_4H_9	6.71	6	15.18
		Protonen d		
35	C_2H_5	11.00	16	15.46
38	C_4H_9	3.74	14	15.96

Fortsetzung Tabelle 11

Verbindung	R,R'	1. $\Delta G^{\neq}$	2. $\Delta G^{\neq}$	3. $\Delta G^{\neq}$	$\overline{\Delta G_{T_c}^{\neq}}$ b)
		[kcal/Mol]			
31	CH_3	15.93	-	-	15.93
32	C_2H_5	15.705	15.724	-	15.71
33	$C_6H_5CH_2$	15.63	15.78	-	15.71
34	R :CH_3 R':$C_6H_5CH_2$	15.59	15.64	15.63	15.62
35	R :C_2H_5 R':$C_6H_5CH_2$	15.46	15.46	15.52	15.48
36	C_3H_7	15.79	-	-	15.79
38	C_4H_9	15.96	-	-	15.96
39	iso-C_4H_9	15.18	-	-	15.18

Tabelle 11 Freie Aktivierungsenthalpien der Bis-(dialkylthiocarbamoyl)-disulfide. a) b) siehe Tab. 2, S. 16

Es besteht kein Zweifel, daß in den Disulfiden die beiden Molekülhälften sterisch identisch sind, was unter anderem aus den NMR-Spektren bei tiefer Temperatur - zwei Signale für die nicht äquivalenten Alkylgruppen - und bei hoher Temperatur - ein scharfes Signal für die Alkylreste - folgt. Nach KESSLER[67] gilt bei Molekülen, die aus zwei gleichen Hälften bestehen, für die mittlere Lebensdauer:

$$\tau = \frac{1}{k_r} = \frac{\sqrt{2}}{2\pi \cdot \Delta\nu}$$

67) H. Kessler und W. Rundel, Chem. Ber. 101, 3353 (1968)

Durch Zusatz von Benzol-d_6 zu der Probe der Verbindung 31 und 32 änderte sich zwar die chemische Verschiebung, aber es gelang nicht die Signale selbst zu verändern, wie das bei der Probe des N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorids (12) möglich war.

Die Thiuramdisulfide zeigen ebenfalls eine Abnahme der Rotationsbarriere mit zunehmender Kettenlänge der Alkylgruppen. Wegen des insgesamt schwächeren Einflusses des Schwefels der Disulfidbrücke im Vergleich zum Chlor in den Thiocarbamoylchloriden liegen die $\Delta G_{T_c}^{\neq}$ - Werte um zwei bis drei kcal/Mol niedriger. Der Vergleich der $\Delta G_{T_c}^{\neq}$ - Werte zweier verzweigter Alkylketten, z. B. Bis-(diisobutylthiocarbamoyl)-disulfid (39) und N,N-Diisobutyl-thiocarbamoylchlorid (18), unterstützt die These, daß der elektronenabstoßende Effekt viel größer als der einer normalen Alkylkette ist. Bei den Verbindungen 36 und 38 treten anscheinend noch andere Effekte auf, die sowohl im Zusammenhang mit der Disulfidbrücke als auch mit der sterischen Anordnung der beiden Molekülhälften zueinander stehen könnten. Dies erklärt wahrscheinlich auch die Beobachtung, daß es bei diesen Verbindungen nur für eine Protonenart gelang, die Koaleszenztemperatur und maximale Differenz der chemischen Verschiebung zu bestimmen.

Der erwartete Befund - die sterische Hinderung der C-N-Bindung in den Thiuramdisulfiden - ist gut mit anderen Ergebnissen zu korrelieren, so z. B. mit dem verkürzten C-N-Bindungsabstand, wie ihn KARLE[68] aus dem Röntgenspektrum

---

68) J. L. Karle, J. A. Estlin und K. Britts, Acta Cryst. 22, 273 (1967)

von 32 interpretierte und aus den zu höherer Frequenz ($1495cm^{-1}$ für 31) verschobenen Absorptionsbanden im Infrarot der C-N-Bindung, die normal in dem Bereich von 900 bis $1300cm^{-1}$ [69] zu erwarten wäre. Dies ist ebenfalls als Beweis anzusehen, daß die Bindungsordnung größer als eins sein muß.

Bei den vermessenen N,N'-Polymethylen-thiuramdisulfiden 41, 42 und 43 konnte keine Aufspaltung der Signale bis zu -40^{o} beobachtet werden.

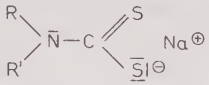
---

69) K. Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy-Practical", Holden-Day, San Francisco, Calif. 1962

2.5. N,N-Polymethylen-dithiocarbamate

2.5.1. ^{1}H-NMR-Daten

Die in der Tabelle aufgeführten Dithiocarbamate wurden nach HESTER[70] als Natriumsalz durch Umsetzung von sekundärem Amin mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Natronlauge isoliert.



Verbindung	45	46	47
R_2			

Tabelle 12 Vermessene Dithiocarbamate, Bezeichnung der Protonen

Verbindung	R_2	Chemische Verschiebung (δ in ppm, TMS als innerer Standard) für die Signale der Protonenart in Methanol-d_4 a	b	c
45	C_4H_8	3.83 m	2.01 m	
46	C_4H_8O	4.45 m	3.80 m	
47	C_6H_{12}	4.23 t	1.72 m	1.64 m

Tabelle 13 ^{1}H-NMR-Daten der Dithiocarbamate

70) W. F. Hester, US-Pat. 2 317 765 (27. April 1942); Röhm & Haas Co.; C. A. 37, 6082^4 (1943)

VAN DER WERF und ENGBERTS[71] zeigten an einer großen Anzahl von Alkyl-N-(arylsulfonyl)-methyl-carbamaten, -thiolcarbamaten, -thioncarbamaten und -dithiocarbamaten die sterische Hinderung der Rotation der C-N-Bindung. Diese sollte auch bei den hier aufgeführten Verbindungen zu beobachten sein, was allerdings bei Tieftemperaturmessungen bis zu -40° nicht gefunden werden konnte, wie dies auch schon bei den Polymethylenthiuramdisulfiden festgestellt wurde.

---

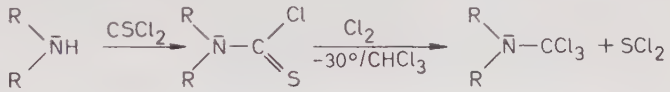
71) S. van der Werf und J. B. F. N. Engberts, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 89, 423 (1970)

3. N,N-Dialkyl-trichlormethylamine

3.1. Darstellung und allgemeines Verhalten

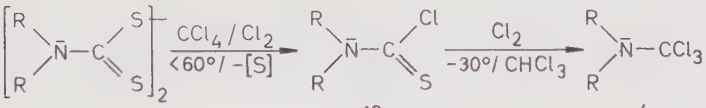
Wie bereits in der Einleitung gesagt, führt die Darstellung der N,N-Dialkyl-trichlormethylamine in Ausbeuten zwischen 80 und 95% in jedem Fall über die Thiocarbamoylchloride 12 .

1. Sekundäres Amin reagiert mit Thiophosgen zu Thiocarbamoylchlorid, welches nach JAROVENKO und VASILEVA[17] in Chloroform chloriert wird.



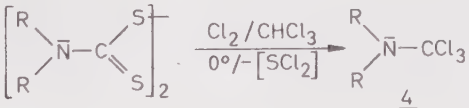
12 4

2. Die Chlorierung des Thiuramdisulfides ergibt mit einer äquivalenten Menge Chlor das Thiocarbamoylchlorid 12, welches analog 1. in Chloroform chloriert wird.



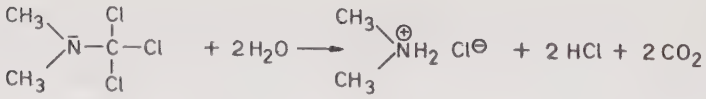
12 4

3. Bei der erschöpfenden Chlorierung der Thiuramdisulfide in Chloroform bzw. Methylenchlorid[21] entsteht als Zwischenprodukt das Thiocarbamoylchlorid, welches nicht isoliert, sondern sofort zu N,N-Dialkyl-trichlormethylamin weiter umgesetzt wird.



4

Da die Reaktion stark exotherm verläuft, wird bei -30° bzw. 0° unter möglichst vollständigem Feuchtigkeitsausschluß in einer geschlossenen Apparatur bis zur Sättigung chloriert, überschüssiges Chlor mit trockenem Stickstoff vertrieben, das Lösungsmittel sofort im Feinvakuum verdampft bzw. in einer Umkehrfritte abgezogen. Die verbleibende, in den meisten Fällen farblose, feste Substanz ist extrem feuchtigkeitsempfindlich. Eine quantitative Ermittlung der Zusammensetzung ist deshalb nur durch die Bestimmung der Hydrolyseprodukte möglich. Dabei reagiert z. B. N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48) nach folgender Reaktionsgleichung:



48

Die Hydrolyseprodukte werden durch acidimetrische (Methylorange) und argentometrische Titrationen bestimmt. Bei 48 wird zusätzlich das nach BÖHME und LEHNERS[72] mit Stickstoff abgetrennte Dimethylamin als N,N-Dimethyl-N'-phenylthioharnstoff[73] bestimmt.

---

72) H. Böhme und W. Lehners, Liebigs Ann. Chem. 595, 175 (1955)

73) A. E. Dickson, J. chem. Soc. (London) 61, 536 (1892)

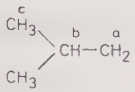
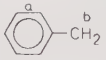
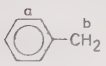
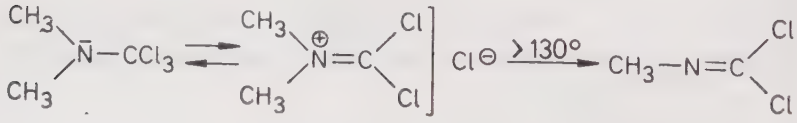
Verbindung	R (R$_2$) R'	Verbindung	(R$_2$)
48	$\overset{a}{CH_3}$	55	
49	$\overset{b}{CH_3}\overset{a}{CH_2}$		
50	$\overset{c}{CH_3}\overset{b}{CH_2}\overset{a}{CH_2}$	56	
51	$\overset{d}{CH_3}\overset{c}{CH_2}\overset{b}{CH_2}\overset{a}{CH_2}$		
52		57	
53	$\overset{c}{CH_3}$ 	58	
54	$\overset{d}{CH_3}\overset{c}{CH_2}$ 		

Tabelle 14 N,N-Dialkyl-trichlormethylamine; Zuordnung der Protonen

N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48) ist in nahezu allen aprotischen Lösungsmitteln unlöslich. Mit zunehmendem Anteil der unpolaren Reste ($R \neq CH_3$) sind die Verbindungen in Chloroform löslich. Mit protischen Lösungsmitteln reagieren sie teilweise heftig unter starker Wärmetönung.

Die extreme Wasserempfindlichkeit erlaubt nur in den wenigsten Fällen eine Bestimmung des Schmelzpunktes in einer geschlossenen Kapillare. Auch dann sind die im praktischen Teil

aufgeführten Schmelzpunkte nur mit Vorbehalt angegeben, da schon die geringsten Spuren Feuchtigkeit die Zersetzung einleiten und damit den Schmelzpunkt verändern. Mit zunehmender Alkylkettenlänge sinkt die Temperatur, bei der zuerst die Gasentwicklung beginnt, bzw. bei der die Probe klar durchgeschmolzen ist, was dafür spricht, daß die Verbindung zum Teil in polarer, d. h. salzartiger Form vorliegt[74]. Dimethyltrichlormethylamin (48) fängt bei etwa 130° zu gasen an und ist bei 145° klar durchgeschmolzen. Eine Probe, die erst bei 175° in die Schmelzpunktsapparatur (LINSTRÖM oder METTLER) eingebracht wird, zersetzt sich bei 178,5°. Diese Beobachtung, die auch VIEHE und JANOUSEK[21] mitteilten, konnte bei den analogen Verbindungen ($R \neq CH_3$) nicht gemacht werden.
Die Pyrolyse von 48 ergibt nach VIEHE und JANOUSEK N-Methylisocyanid-dichlorid[75], ebenso wie das analoge Isocyanid-dichlorid aus N,N-Diäthyl-trichlormethylamin (49) erhalten wird, welches schon bei 100° Gasentwicklung zeigt.



Die von SENNING[18] beschriebene explosionsartige Zersetzung von 48 beim Erhitzen wurde nicht beobachtet.

---

74) H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 (1960)

75) E. Kühle, B. Anders, E. Klauke und G. Zumach, Angew. Chem. 79, 663 (1967)

3.2. Strukturuntersuchungen der N,N-Dialkyl-trichlormethylamine

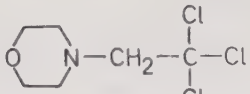
3.2.1. ^{1}H-NMR-Spektren

Verbindung	R_2	Chemische Verschiebung (δ in ppm, TMS als innerer Standard) für die Signale der Protonenart in Chloroform-d_1			
		a	b	c	d
48	CH_3	4.10 s (CD_3NO_2)			
49	C_2H_5	4.60 q	1.66 t		
50	C_3H_7	4.42 t (breit)	2.09 sxt	1.11 t	
51	C_4H_9	4.46 t (breit)	2.30 bis	1.20 m	1.01
52	iso-C_4H_9	4.40 d	2.64 m	1.17 d	
53	R :CH_3 R':$C_6H_5CH_2$	7.57 s	5.61 s	3.98 s	(CD_3NO_2)
54	R :C_2H_5 R':$C_6H_5CH_2$	7.58 s	5.73 s	4.40 q	1.40 t
55	$C_6H_5CH_2$	7.24 s	4.50 s		
56	C_5H_{10}	4.57 m		1.99 m	
57	C_6H_{12}	4.34 m		1.62 m (br.)	(CD_3CN)
58	C_4H_8O	3.77 s			

Tabelle 15 ^{1}H-NMR-Daten der Trichlormethylamine. Abkürzungen siehe Tabelle 4, S. 26

Die chemischen Verschiebungen der dem N-Atom benachbarten C-H-Protonen zeigen am deutlichsten den zu erwartenden Befund, daß aufgrund der verminderten Abschirmung - bewirkt durch die drei Chloratome - die Signale zu niederem Feld verschoben sind und zwar teilweise recht erheblich über 4 ppm hinaus,

was selten bei dieser Protonenart zu beobachten ist. Eine Ausnahme ist nur 1-Morpholino-trichlormethan (58), für dessen Protonen (a) und (b) ein scharfes Singulett bei 3.77 ppm zu beobachten ist. Daß die Signale für die verschiedenen Protonenarten durch ähnliche elektronische Umgebung zu einem Singulett zusammenfallen, ist dabei ein Zufall, der auch unter anderem schon von BÖHME und STAMMBERGER[15] am N-(2,2,2-Trichloräthyl)-morpholin (59) beobachtet wurde. Eine



59

δ = 4.31 ppm, Singulett in Trifluoressigsäure

plausible Erklärung für die Verschiebung des Signales von 58 zu höherem Feld kann nicht gegeben werden.

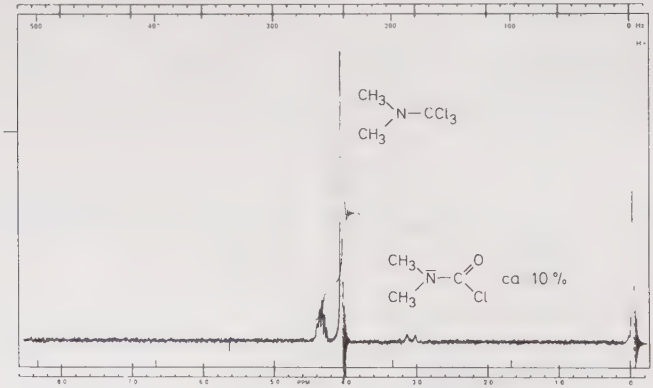
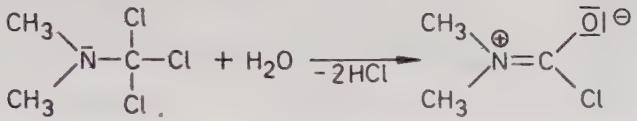


Abb. 13 ^{1}H-NMR-Spektrum des N,N-Dimethyl-trichlormethyl-amins (48) in Nitromethan-d_3

Im abgebildeten Spektrum des N,N-Dimethyl-trichlormethyl-amins (48) erkennt man außerdem bei 3.09 ppm ein Dublett, wenn auch von schwacher Intensität. Es ist dem N,N-Dimethyl-

carbamoylchlorid (26) zuzuordnen, das durch Spuren von Feuchtigkeit aus 48 gebildet wird.



Deuterierte Lösungsmittel, die in der Regel aus den analogen Wasserstoffverbindungen mit D_2O unter Druck dargestellt werden, enthalten immer Spuren (bis zu 3%) Wasser. Auch wenn die verwendeten deuterierten Lösungsmittel (Uvasol-Qualität der Fa. MERCK) mit den entsprechenden Trockenmitteln (CaH_2, P_2O_5, Molekularsieb etc.) behandelt wurden, gelang es beim Arbeiten nicht, Feuchtigkeit von den stark wasserempfindlichen Trichlormethylaminen fernzuhalten, obwohl die Substanzen unter Stickstoff in besonders getrockneten Reagenzgläsern gelöst und die NMR-Röhrchen sofort zugeschmolzen wurden. Die Tatsache, daß beim Vermessen der Trichlormethylamine durch Hydrolyse immer ein gewisser Anteil an Carbamoylchlorid vorliegt, zeigen nicht nur die beiden folgenden Abbildungen, sondern auch die IR-Spektren besonders deutlich.

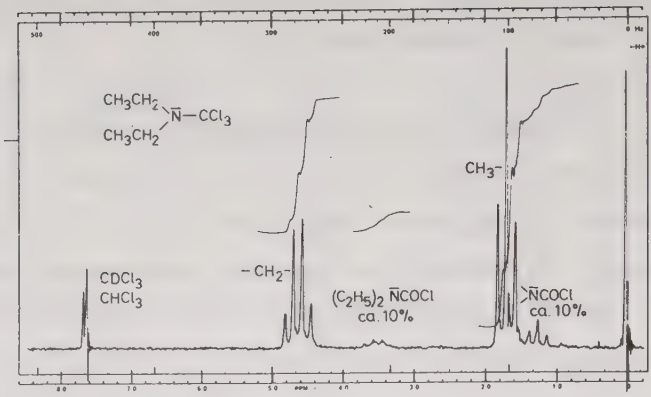


Abb. 14 ^{1}H-NMR-Spektrum des N,N-Diäthyl-trichlormethyl-amins (49) in Chloroform-d_1

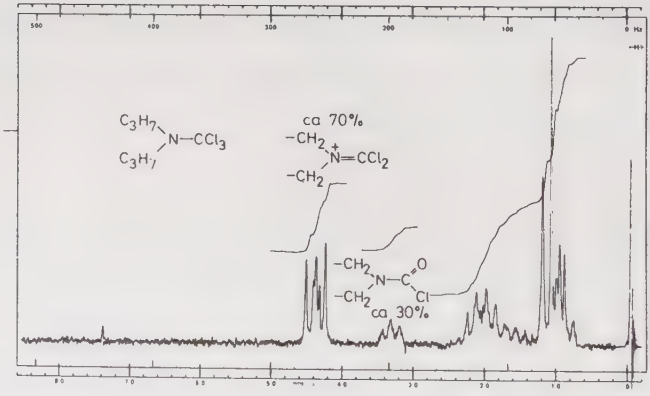
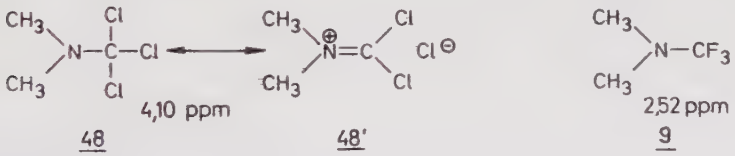


Abb. 15 ^{1}H-NMR-Spektrum des N,N-Dipropyl-trichlormethyl-amins (50) in Chloroform-d_1

Temperaturmessungen der Verbindungen 49 und 50 zeigten keine Veränderung der Signalform. Durch unsymmetrische Substituenten, wie bei N-Methyl-N-benzyl-trichlormethylamin (53) und N-Äthyl-N-benzyl-trichlormethylamin (54) gelingt es - wie zu erwarten - ebenfalls nicht, die Symmetrie des Moleküls so zu verändern, daß eine Abhängigkeit der Signale von der Temperatur im NMR-Spektrum sichtbar gemacht werden kann. So ist es bei diesem Molekültyp nicht möglich, mittels der Kernresonanzspektroskopie den Anteil der π-Elektronendichte der C-N-Bindung abzuschätzen und damit eine Aussage über eine evtl. Rotationshinderung um diese Bindung anzugeben. Interessant für eine Aussage über die Struktur ist außerdem der Vergleich der chemischen Verschiebung von 48 mit N,N-Dimethyl-trifluormethylamin (9).



48 48' 9

Daß die chemische Verschiebung von 9 um mehr als 1,5 ppm zu höherem Feld verschoben ist, macht deutlich, daß die Verbindung 48 im Gleichgewicht mit ihrer ionischen Form 48' steht, wenn man TATTERSHALL[34] in der Annahme folgt, daß 9 nur in der kovalenten Form vorliegt. Letzteres ist eigentlich nicht ganz einzusehen, wenn man 48 und 9 vergleicht, da aufgrund der größeren Elektronegativität und des kleineren Atomradius des Fluors der Elektronenzug in dem Molekül ganz beträchtlich sein sollte, so daß die Abnahme der Abschirmung zumindest

in der gleichen Größenordnung wie beim Chlor in 48 liegen sollte. Folgt man der Theorie von MURRELL[76], der dies zunächst für das Fluorbenzol entwickelte, so werden sicherlich aus dem σ-Bindungsgerüst die Elektronen zum Fluor hingezogen, was eine Akkumulation der Elektronendichte am Fluor zur Folge hat. Diese hohe Elektronendichte am Fluor bzw. an der CF_3-Gruppe hat einen stark rückstoßenden Effekt auf die π-Elektronenwolke der C-N-Bindung, weshalb die Abschirmung dann doch nicht gesenkt wird. Dieser "repulse-Effekt" muß beim Fluor wesentlich größer als beim Chlor sein, da der C-F-Bindungsabstand und die Größe des Fluors (keine d-orbitale) kleiner sind und die Elektronegativität des Fluors größer ist.

---

76) J. N. Murrell, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, J. Wiley, New York 1963, S. 189 ff

3.2.2. Infrarot-Spektren der N,N-Dialkyl-trichlormethylamine

Verbindung	R_2	$\tilde{\nu}_{C=O}$ $\nu(cm^{-1})$	$\lambda(\mu)$	$\tilde{\nu}_{N=C}$ $\nu(cm^{-1})$	$\lambda(\mu)$	Paraffin-Suspension	Küvette $CHCl_3$
48	CH_3	1751	5.71 m	1631	6.13 m	x	
49	C_2H_5	1729	5.78 s	1613	6.20 s		x
50	C_3H_7	1736	5.76 s	1613	6.20 m	x	
51	C_4H_9	1729	5.78 s	1610	6.21 s		x
52	iso-C_4H_9	1722	5.81 s	1598	6.26 m		x
53	R :CH_3 R':$C_6H_5CH_2$	1729	5.78 s	1613	6.20 m		x
54	R :C_2H_5 R':$C_6H_5CH_2$	1731	5.78 m	1601	6.25 s	x	
55	$C_6H_5CH_2$	1736	5.76 m	1652	6.05 s	x	
56	C_4H_8	1748	5.72 s	1608	6.22 m	x	
57	C_6H_{12}	1746	5.73 m	1591	6.29 m	x	
58	C_4H_8O	1753	5.70 m	1604	6.23 w	x	

Tabelle 16 Infrarot-Daten der N,N-Dialkyl-trichlormethylamine
s = starke, m = mittelstarke, w = wenig intensive Absorptionsbande

Die extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit macht sich besonders störend bei der Aufnahme der IR-Spektren bemerkbar. Bei jeder vermessenen Verbindung ist eine recht starke Carbonyl-Bande des Hydrolyseproduktes (z. B. 26) zu erkennen.

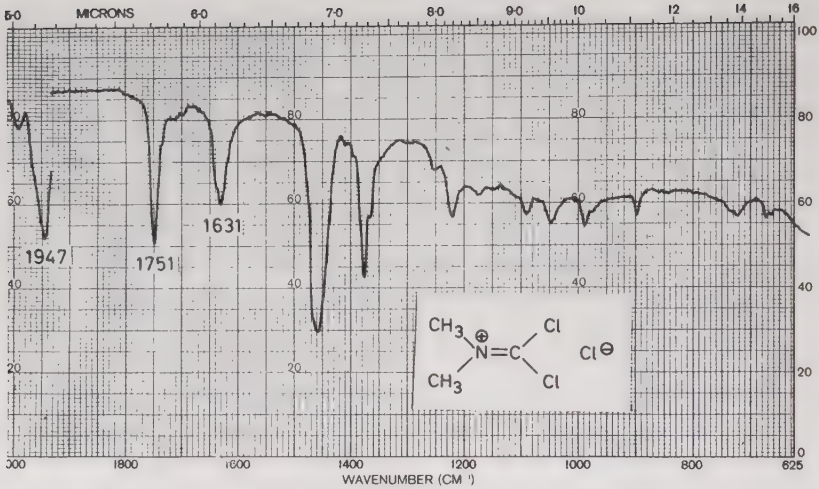


Abb. 16 IR-Spektrum des N,N-Dimethyl-trichlormethylamins (48); Paraffin-Suspension

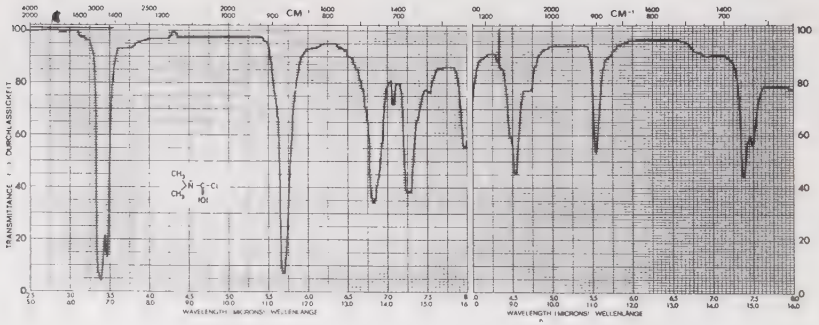


Abb. 17 IR-Spektrum des N,N-Dimethyl-carbamoylchlorids (26); mit Paraffin verdünnt

N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48) kann aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nur in Paraffin-Suspension aufgenommen werden, bei deren Herstellung und deren Aufbringen auf die NaCl-Fenster Feuchtigkeit nicht auszuschließen ist. Ein Lösungsmittelspektrum von 48 in Nitromethan aufzunehmen, erscheint nicht sinnvoll, da das Lösungsmittel selbst in dem Bereich der C=N-Valenzschwingung absorbiert. Da Trichlormethylamine mit längerer Alkylkette in Chloroform löslich sind, sollten bei diesen eigentlich Lösungsmittelspektren zu einem besseren Erfolg führen. Dabei kommt wiederum besonders getrocknetes Chloroform zur Anwendung. Obwohl die Substanz unter Feuchtigkeitsausschluß gelöst und in die Küvette gebracht wurde, ist die Carbonylbande, deren Intensität besonders groß ist, wiederum vorhanden.

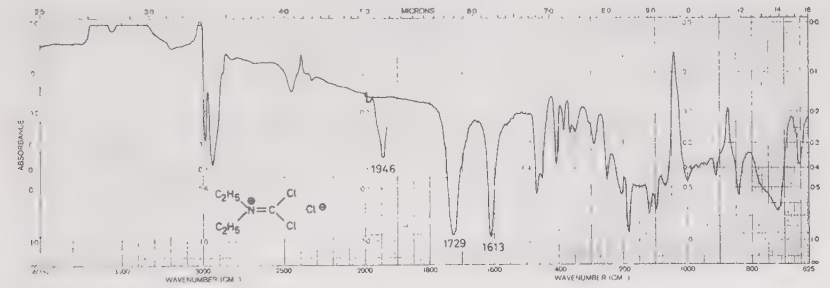


Abb. 18 IR-Spektrum von N,N-Diäthyl-trichlormethylamin (49); Lösungsmittelspektrum in Chloroform

Die Hydrolyse der Trichlormethylamine kann sehr gut im IR-Spektrum verfolgt werden, wie aus der Abb. 19 hervorgeht. Bleibt die Probe als Paraffin-Suspension ungefähr 5 Minuten an der Luft und wird dann nochmals ein Spektrum aufgenommen, so verstärkt sich die Carbonylabsorption beträchtlich, nach

10 Minuten fehlt die Absorptionsbande der C=N-Valenzschwingung völlig.

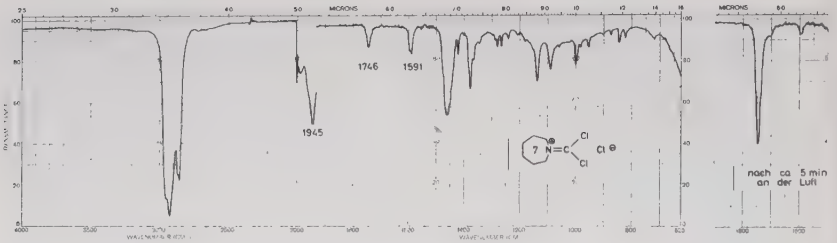
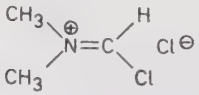


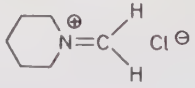
Abb. 19 IR-Spektrum von 1-Hexamethylenimino-trichlormethan (57); Paraffin-Suspension

Die IR-Spektren der vermessenen Trichlormethylamine machen ganz deutlich, daß sie mit einem starken Anteil ihrer ionischen Form vorliegen. Ein Vergleich der Lage der C=N-Valenzschwingung mit verwandten Verbindungen, z. B. Dimethylchlormethylen-iminiumchlorid (60)[77] und N-Chlormethyl-piperidin (61)[78], zeigt, daß aufgrund des Einflusses der beiden



60

$\tilde{\nu}_{N=C}$ = 1664 cm^{-1} (6.01 μ)



61

$\tilde{\nu}_{N=C}$ = 1667 cm^{-1} (6.00 μ)

Chloratome an der N=C-Bindung eine recht erhebliche Verschiebung zu niederer Frequenz erfolgt.

---

77) Z. Arnold und A. Holy, Collect. czechoslov. chem. Commun. 27, 2886 (1962)

78) H. Böhme und E. Mundlos, Chem. Ber. 90, 2003 (1957)

3.2.3. Massenspektren der N,N-Dialkyl-trichlormethylamine

Die NMR-Daten machen wahrscheinlich, daß in Lösung am Dissoziationsgleichgewicht der Trichlormethylamine sowohl die kovalente, als auch die ionische Form beteiligt sind. Die IR-Daten legen nahe - wenn man der Zuordnung der Absorptionsbande der C=N-Valenzschwingung folgt - das bei den Trichlormethylaminen sowohl im Kristall, als auch in Lösung ebenfalls die ionische Form einen Anteil am Gleichgewicht hat, der bei den Kristallen evtl. ganz auf der Seite des Salzes liegen könnte.

Um weitere Aussagen über die Struktur machen zu können, um z. B. einen Hinweis auf den kovalenten Anteil am Gleichgewicht zu erhalten, wurden die Trichlormethylamine dem Massenabbau unterworfen. Dabei sei darauf hingewiesen, daß die Aufnahmetechnik in der Massenspektrometrie Bedingungen erfordert - erhöhte Temperatur und hohes Vakuum - , die es nicht gestatten mit den gewonnenen Informationen Aussagen über die Lage des Gleichgewichtes bei Normalbedingungen zu machen. Es sind im Massenspektrum Fragmente zu finden, wie weiter unten ausgeführt wird, die nur durch das Vorliegen der kovalenten Struktur erklärt werden können.

Die natürliche Isotopenverteilung des ^{35}Cl und ^{37}Cl im Verhältnis etwa 3:1 bewirkt, daß die Peaks der Bruchstücke von einem, zwei oder drei Chloratomen in besonders charakteristischen Verhältnissen erscheinen. Dadurch ist die Zuordnung der Massenpeaks erleichtert und die Interpretation der Spektren eindeutig[79].

---

79) W. Benz, Massenspektrometrie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1969, S. 389 ff

Anzahl der Atome	MZ	X (%)	X + 2 (%)	X + 4 (%)	X + 6 (%)
Cl	35	100	32.0	-	-
Cl_2	70	100	64.8	10.5	-
Cl_3	105	100	97.2	31.5	3.4

Tabelle 17 Natürliche Isotopenverteilung von ^{35}Cl und ^{37}Cl. Anzahl und Verhältnis der auftretenden Massenpeaks

Um über das Verhalten der Trichlormethylamine Aussagen machen zu können, habe ich zunächst das Massenspektrum von Chloroform aufgenommen.

MZ (m/e)	Bruchstück
118, 120, 122, 124	M^+
117, 119, 121, 123	Cl_3C^+
82, 84, 86	$(Cl_2C)^+$

Die dem CCl_3- und dem CCl_2-Fragment zugehörigen Isotopenpeaks bei der Massenzahl 117 und 82 treten - wie nicht anders zu erwarten - in dem in der Tabelle 17 aufgeführten Verhältnis auf.

Bei den Trichlormethylaminen sollte aufgrund der verschiedenen Anzahl der Chloratome eine klare Unterscheidung zwischen ionischer und kovalenter Form unter den Bedingungen der Massenspektrometrie möglich sein. Erscheint z. B. das Molekülion, so ist damit ein Hinweis auf die kovalente Struktur gegeben, ebenfalls durch das Auftreten des CCl_3-Fragmentes bei der

Massenzahl 117. In beiden Fällen ist ein Fragment zu erwarten, das durch vier Isotopenpeaks gekennzeichnet ist, die in dem Intensitätsverhältnis entsprechend Tabelle 17 auftreten. Die ionische Struktur, deren Kation zwei Chloratome enthält, ist durch drei Isotopenpeaks in dem erwähnten Verhältnis gekennzeichnet, ein zugehöriges Bruchstück, das CCl_2-Fragment, zeichnet sich ebenfalls durch drei Isotopenpeaks aus. Ein Chloratom, wie es beispielsweise das Carbamoylchlorid enthält, zeigt in jedem Fall zwei Isotopenpeaks.
Beim Einbringen der Trichlormethylamine in die Ofenschleuse des Gerätes besteht wiederum die Gefahr, daß durch Zutritt von Feuchtigkeit Hydrolyse zum Carbamoylchlorid stattfindet. Verständlicherweise sind deshalb in allen vermessenen Substanzproben Fragmente zu finden, die dem Carbamoylchlorid zuzuordnen sind, teilweise sogar mit sehr hohen relativen Intensitäten.

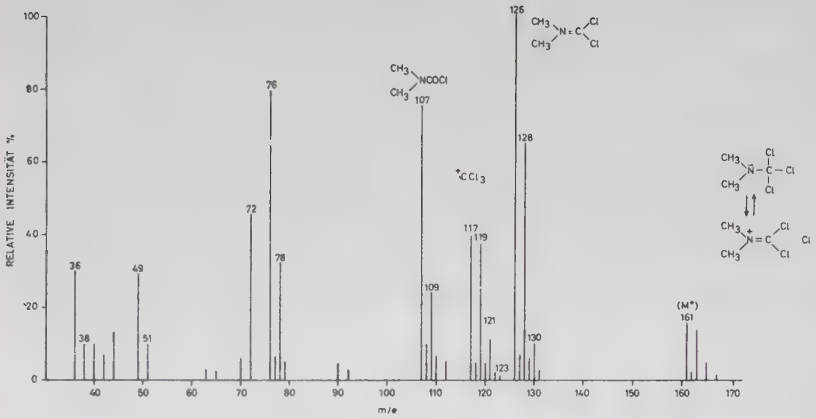


Abb. 20 Massenspektrum des N,N-Dimethyl-trichlormethyl-amins (48)

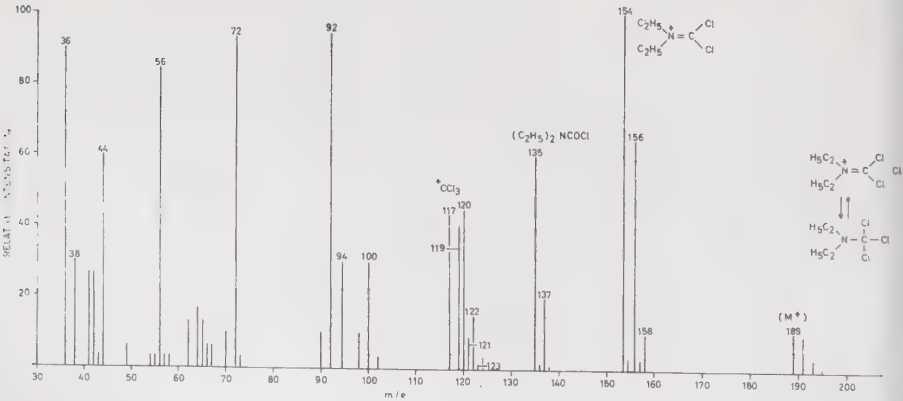
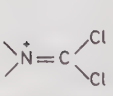
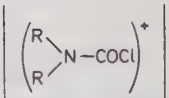
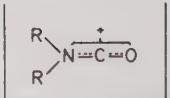
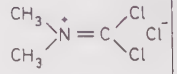
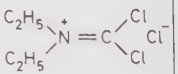
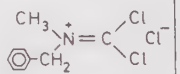
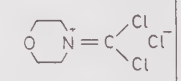


Abb. 21 Massenspektrum des N,N-Diäthyl-trichlormethyl-amins (49)

Tabelle 18 Charakteristische Fragmente der vermessenen N,N-Dialkyl-trichlormethylamine

BRUCHSTÜCK	M^+										$(HCl)^+$	
VERBINDUNG	MZ	I %	MZ	I %	MZ	I %	MZ	I %	MZ	I %	MZ	I %
	161	20	126	100	117	39	107	75	72	48	36	30
	189	11	154	100	117	43	135	60	100	30	36	90
	232	7	197	91	117	21	183	100	148	96	36	40
	203	5	168	100	117	34	149	80	113	85	36	75

Aus den Massenspektren ergibt sich folgendes:

1. Das Molekülion tritt auf, wenn auch in relativ schwacher Intensität.
2. Das CCl_3-Fragment erscheint in schwächerer Intensität, als das $N{=}CCl_2$-Fragment.
3. Das CCl_2-Fragment mit der Massenzahl 82, 84, 86 ist in den Spektren nicht auszumachen.

Zum Vergleich wurde das Massenspektrum einer Substanz mit ähnlichen Strukturmerkmalen, das Dimethyl-chlormethylamin (62) aufgenommen (Abb. 25), von dem unter anderem BÖHME und MUNDLOS[78] und KNOLL und KRUMM[80] annehmen, daß das Dissoziationsgleichgewicht fast ausschließlich auf der Seite des Dimethyl-methylen-iminiumchlorids (62') liegt.

62 62'

Aus dem abgebildeten Strich-Spektrum ist zu erkennen, daß unter den MS-Bedingungen das Kation des Moleküls mit wesentlich höherer relativer Intensität auftritt als das Molekülion (MZ 93/95) und das CH_2Cl-Fragment (MZ 49/51), wobei die relative Intensität des Isotopenpeaks der Massenzahl 51 auf dem Strichspektrum unterhalb von 2% liegt. Wird das Spektrum

---

80) H. Knoll und U. Krumm, Chem. Ber. 104, 31 (1971)

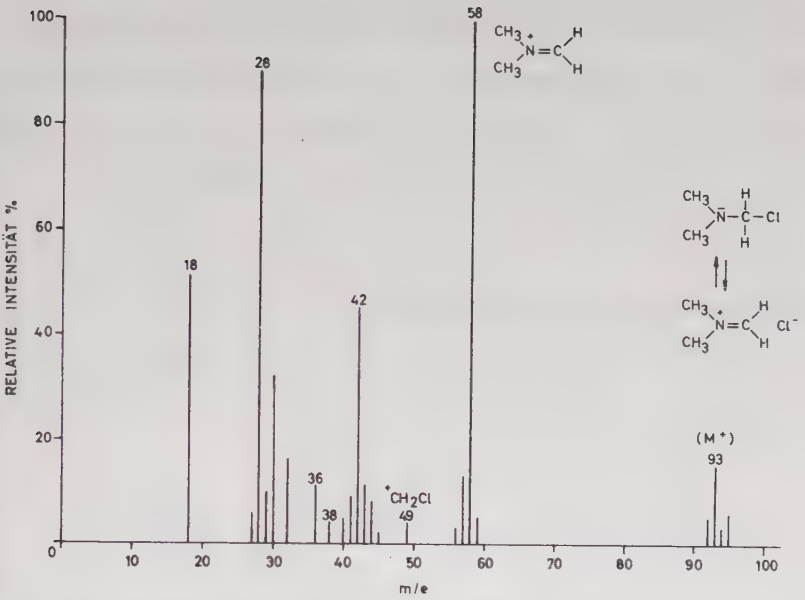


Abb. 22 Massenspektrum des Dimethyl-chlormethylamins (62)

bei größerer Verstärkung aufgenommen, d. h., daß der Basispeak bei der MZ 58 aus dem Spektrum herausragt, so kann der Isotopenpeak bei der MZ 51 identifiziert werden.

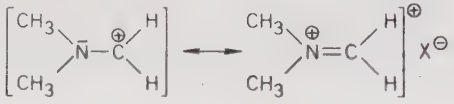
Der Vergleich der relativen Intensitäten dieser Fragmente, die von der kovalenten Struktur herrühren, mit den Fragmenten der kovalenten Struktur von 48 zeigt, daß ein Unterschied in der Intensität zwischen dem CCl_3- und dem CH_2Cl-Fragment besteht.

Diese MS-Daten der Trichlormethylamine und ihr Vergleich mit denen der Verbindung 62 machen zumindest wahrscheinlich, daß die Trichlormethylamine unter den Aufnahmebedingungen der Massenspektrometrie teilweise auch in kovalenter Form vorliegen.

3.2.4. Leitfähigkeitsmessung des N,N-Dimethyl-trichlormethylamins (48) und verwandter Verbindungen

Eine weitere Information über die Struktur der Trichlormethylamine ist durch Leitfähigkeitsmessungen zu erhalten. Je größer der ionische Anteil an der Struktur ist, desto größer ist der Wert für die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Zum Vergleich wurden Substanzen herangezogen, die ähnliche Strukturmerkmale aufweisen.

So postulieren BÖHME und MUNDLOS[78], daß Dimethyl-chlormethylamin (62) hauptsächlich in ionischer Form, also als resonanzstabilisiertes Carbiminium-Salz vorliegt.



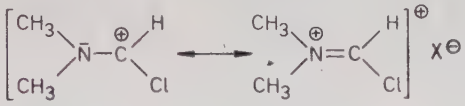
62 X = $Cl^{\ominus}$

63 X = $SbCl_6^{\ominus}$

KNOLL und KRUMM[80] stellten durch Umsetzung von 62 mit Antimonpentachlorid Dimethyl-methylen-iminium-hexachloroantimonat (63) dar, das nach Leitfähigkeitsmessung Ionencharakter hat. Der gefundene Wert der Äquivalentleitfähigkeit (Λ_{∞} = 126.0; Nitromethan 0°), der nach meiner Meinung nicht zutrifft, wird in Relation gesetzt zu Λ_{∞}-Werten von Salzen, z. B. Tetramethylammonium-nitrat (125.0; Nitromethan, 25°) und anderen, die in Nitromethan bei 25° vermessen wurden. Ein solcher Vergleich ist unzulässig, da die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nicht berücksichtigt ist.

Ähnliche Struktur weisen auch die VILSMEIER-HAACK-Produkte auf, z. B. Dimethyl-chlormethylen-iminiumchlorid (60) und

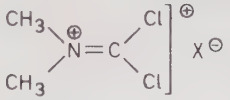
Dimethyl-chlormethylen-iminium-hexachloroantimonat (64), von denen ARNOLD und HOLY[77] ebenfalls annehmen, daß sie überwiegend in ionischer Form vorliegen, wie das auch bei dem



60 X = $Cl^{\ominus}$

64 X = $SbCl_6^{\ominus}$

Hexachloroantimonat-Derivat (65) des Dimethyl-trichlormethylamins sein sollte, auf dessen Darstellung erst im nachfolgenden Abschnitt (3.3.1.1.) eingegangen wird.



48' X = $Cl^{\ominus}$

65 X = $SbCl_6^{\ominus}$

Ich maß die Leitwerte der Substanzen bei 0^{o} in Nitromethan, welches nach OLAH[81] und Mitarbeiter gereinigt wurde. Die spezifischen Leitfähigkeiten werden durch Widerstandsmessungen mit einer Wechselspannungsleitfähigkeitsmessbrücke ermittelt.

Für die Zellkonstante k gilt

$$k = \frac{\varkappa}{L}$$

$\varkappa$ = Spezifische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$

L = Leitwert in Ω^{-1} bzw. Siemens

---

81) G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood und B. A. Hardin, J. Amer. chem. Soc. 86, 1043 (1964)

Die Äquivalentleitfähigkeit Λ berechnet sich aus

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{c^*}$$

c^* = valare Konzentration in val/cm^3

c = val/l

$c^* = c \cdot 1000$

Somit gilt für $\Lambda = \frac{\varkappa \cdot 1000}{c}$ in $cm^2/\Omega \cdot val$

Die Äquivalentleitfähigkeit Λ wird gegen die Wurzel aus der Konzentration $\sqrt{c}$ aufgetragen. Der Ordinatenabschnitt der Geraden ergibt den Wert für die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ_∞.

Um die Ordinatenabschnitte genauer als aus der Zeichnung (Abb. 26) bestimmen zu können, habe ich ein Rechenprogramm (siehe Anhang) für einen Digitalrechner aufgestellt, das nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadratsumme die Ordinatenabschnitte (Λ_∞) und die Steilheit der Geraden bestimmt.

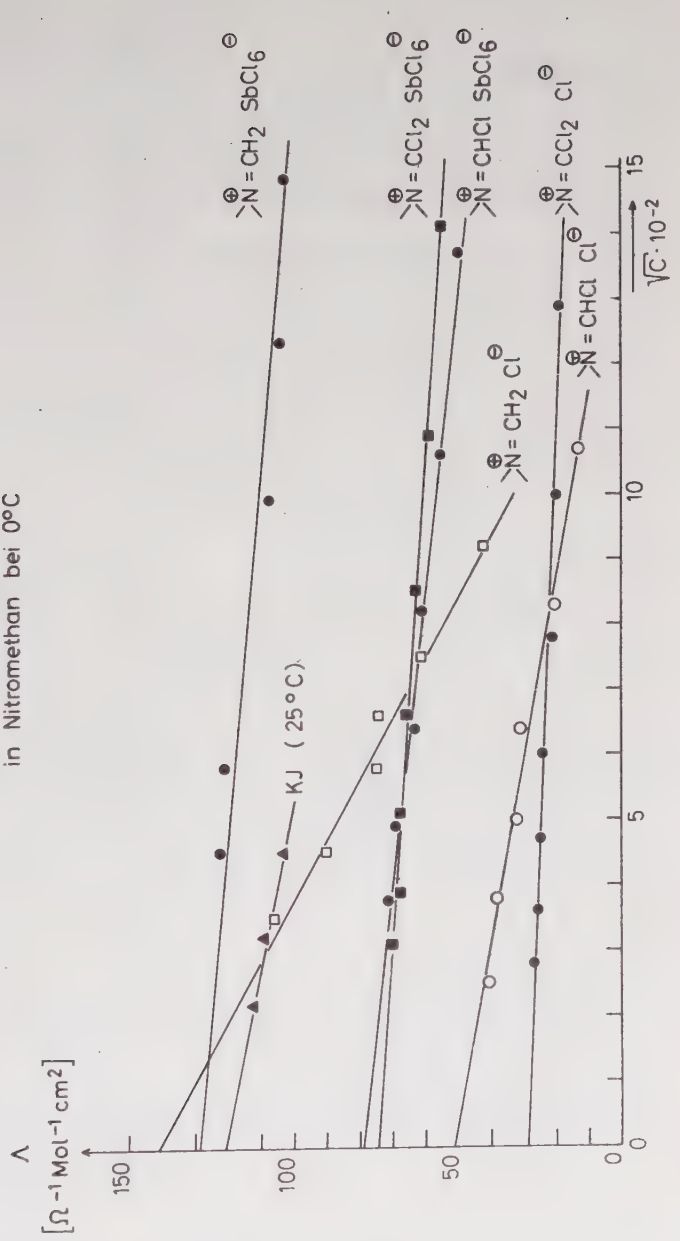


Abb. 23 Äquivalentleitfähigkeiten in Nitromethan bei 0°

Verbindung		Λ_∞ (Ω^{-1} val^{-1} cm^2)
62	$[(CH_3)_2N{=}CH_2]^+ Cl^-$	141.0
63	$[(CH_3)_2N{=}CH_2]^+ SbCl_6^-$	128.6 (127.4, 126.0)*)
60	$[(CH_3)_2N{=}CHCl]^+ Cl^-$	51.3
64	$[(CH_3)_2N{=}CHCl]^+ SbCl_6^-$	79.2
48	$[(CH_3)_2N{=}CCl_2]^+ Cl^-$	28.7
65	$[(CH_3)_2N{=}CCl_2]^+ SbCl_6^-$	74.3
	Kaliumjodid (25°)	121.0 (Lit.: 121.2[82])

Tabelle 19 Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung in Nitromethan bei 0°

Im experimentellen Teil wird die genaue Methode angegeben, die zu der Messung der Leitwerte mit einer Doppelplatinblechtauchelektrode (Platinflächen platiniert) angewendet wurde. Hier soll nur zunächst an dem gefundenen und dem in der Literatur angegebenen Wert für Kaliumjodid nachgewiesen werden, daß durch Bestimmung und Berücksichtigung der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels und der Konstanten der Leitfähigkeitsmeßzelle eine gute Übereinstimmung beider Werte erzielt wurde.

*) Im experimentellen Teil wird nachgewiesen, daß bei der Berechnung von Λ_∞ = 126.0 KNOLL und KRUMM[80] Fehler unterlaufen sind

82) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Bd. II, Teil 7, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen 1960, S. 374 ff

1. Vergleichende Betrachtung der Chloride 62, 60 und 48

Die Zunahme der Ionengröße, in diesem Fall nur der Kationengröße, hat eine Senkung der Äquivalentleitfähigkeit zur Folge. Auffallend ist allerdings die unverhältnismäßig starke Abnahme von 62 nach 48, was bei einer Vergrößerung des Kationenradiusses durch die zwei Chloratome allein nicht zu erwarten ist. Dieses starke Gefälle dürfte darauf hindeuten, daß der kovalente Anteil bei 48 eine wesentliche Rolle spielt, jedenfalls mehr noch als bei 60. Bei 62 liegt das Gleichgewicht hingegen fast ausschließlich auf Seite des Salzes. Der extrem hohe Wert von $\Lambda_{\infty} = 141.0$, ist allerdings verblüffend. Möglicherweise spielen hier noch andere Effekte eine Rolle, z. B. Stromtransport ohne Ionenwanderung[83)84)] oder ähnliches. Zu bedenken ist auch , daß eine chemische Umsetzung mit dem Lösungsmittel möglich ist.

Da alle drei vermessenen Chloride ausgesprochen hydrolyseempfindlich sind, ist eine Abschätzung des Einflusses der Hydrolyseprodukte auf die Äquivalentleitfähigkeiten von Wichtigkeit, da er z. B. Bedeutung für den hohen Wert von 62 und den niedrigen Wert von 48 haben kann.
Als Hydrolyseprodukte von 62 entstehen Formaldehyd und Dimethylammonium-hydrochlorid. Formaldehyd hat eine ganz geringe Leitfähigkeit. Dimethylammonium-hydrochlorid wird in keinem Fall eine so hohe Leitfähigkeit wie 62 haben.

---

83) J. D. Bernal und R. H. Fowler, J. chem. Physics 1, 515 (1939)

84) S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, "The Theory of Rate Process", McGraw-Hill Book Co. Inc., 1941

Als Vergleich sei die Äquivalentleitfähigkeit Λ_∞ des Diäthylammoniumchlorids*) (97.3, Nitromethan, 25°) herangezogen. Der Unterschied zwischen den Äthyl- und Methylgruppen beträgt etwa zehn Einheiten, wie aus den Werten von Tetramethyl-ammonium-nitrat (125.0, Nitromethan, 25°) und Tetraäthyl-ammonium-nitrat (113.5, Nitromethan, 25°) zu ersehen ist.

Hydrolyseprodukte von 48 sind Dimethyl-carbamolychlorid (26) und Chlorwasserstoff. Abgesehen von der Leitfähigkeit von 26, die in Nitromethan nicht besonders groß sein kann, würde das Auftreten von Chlorwasserstoff die Leitfähigkeit wesentlich erhöhen. Diese Gegenüberstellung zeigt, daß die gemessenen und berechneten Werte für Λ_∞ keine durch Feuchtigkeitseinfluß verfälschten Werte darstellen.

2. Vergleichende Betrachtung der Hexachloroantimonate 63, 64 und 65

Die Abnahme der Leitfähigkeit von 63 nach 65 steht im Einklang mit der zunehmenden Größe des Kations. Aber auch hier ist der Wert von 63 wiederum besonders hoch, was an den unter 1. genannten Gründen für den speziellen Stromtransport des Kations liegen könnte.

---

*) Alle zum Vergleich herangezogenen Werte sind dem Literaturzitat 82) entnommen

3. Vergleich der Hexachloroantimonate 63, 64 und 65 mit den Chloriden 62, 60 und 48

Die Äquivalentleitfähigkeit von 63 sollte tiefer als die von 62 liegen, da 63 bei gleichem Kation ein größeres Anion hat. Es ist außerdem davon auszugehen, daß 62 und 63 fast vollständig dissoziiert sind.

Daß 65 um einen erheblichen Betrag über der Leitfähigkeit von 48 liegt, kann nur die Tatsache erklären, daß 65 bestimmt nur in der ionischen Form vorliegt, wogegen bei 48 ein erheblicher Anteil an kovalenter Form anzunehmen ist.

4. Folgerung

Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß

a) die Hexachloroantimonate nur in ihrer ionischen Form vorliegen,

b) die "α-halogenierten Amine" fast ausschließlich als Carbiminium-Salze in Lösung auftreten und

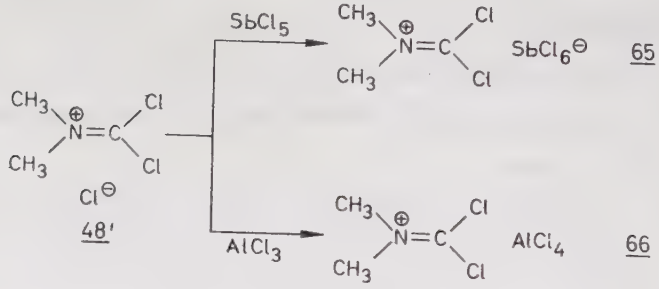
c) die besonders in dieser Arbeit interessierenden Trichlormethylamine erheblich kovalenten Charakter haben.

3.3. Chemische Reaktionen der Trichlormethylamine

3.3.1. Reaktionen der Trichlormethylamine durch Austausch eines Chloratoms

3.3.1.1. Umsetzung mit Antimonpentachlorid und Aluminiumtrichlorid

N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48) reagiert, in Methylenchlorid suspendiert, mit Antimonpentachlorid und Aluminiumchlorid zu komplexen Salzen, dem Dimethyl-dichlormethylen-iminium-hexachloroantimonat (65) und dem Dimethyl-dichlormethylen-iminium-tetrachloroaluminat (66).



Verbindung	65	66
Chemische Verschiebung (ppm)	4.16 s	3.85 s
Lösungsmittel	CD_3NO_2	CD_3CN
$\tilde{\nu}_{C=O}$; $\nu(cm^{-1})$, $\lambda(\mu)$	1751 (5.71)w	1751 (5.71)w
$\tilde{\nu}_{N=C}$; $\nu(cm^{-1})$, $\lambda(\mu)$	1617 (6.19)m	1622 (6.17)m

Tabelle 20 ^{1}H-NMR- und IR-Daten des Hexachloroantimonats 65 und Tetrachloroaluminats 66

Die NMR-Spektren lassen nur das scharfe Singulett für die Methylprotonen erkennen, das Dublett des Hydrolyseproduktes 26, welches in dem Spektrum des N,N-Dimethyl-trichlormethylamins (48) (siehe Abbildung 13) auftritt, fehlt. Dieses kann nur bedeuten, daß diese Derivate weniger empfindlich gegenüber der Feuchtigkeit der Luft sind, was die IR-Spektren bestätigen, die nur noch eine Absorptionsbande geringer Intensität für die C=O-Valenzschwingung aufweisen (Abbildung 24).

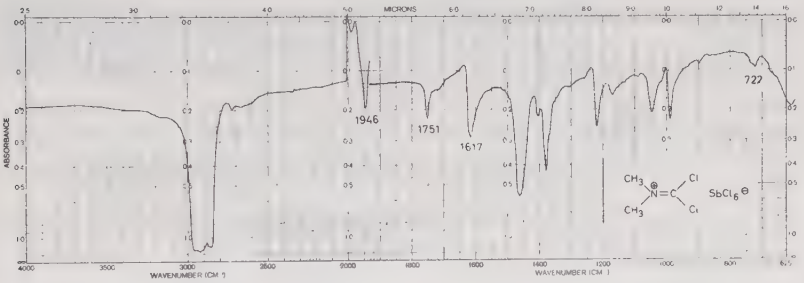


Abb. 24 IR-Spektrum des Dimethyl-dichlormethylen-iminium-hexachloroantimonats (65); Paraffin-Suspension

Das IR-Spektrum (Abb. 25) von 66, aufgenommen in Paraffin-Suspension, verdeutlicht, daß die extreme Wasserempfindlichkeit nicht mehr besteht. Auch nach 15 Minuten langer Verweilzeit der Substanz in der Paraffin-Suspension an der Luft ist die Intensität der N=C-Valenzschwingung größer als die der C=O-Valenzschwingung.

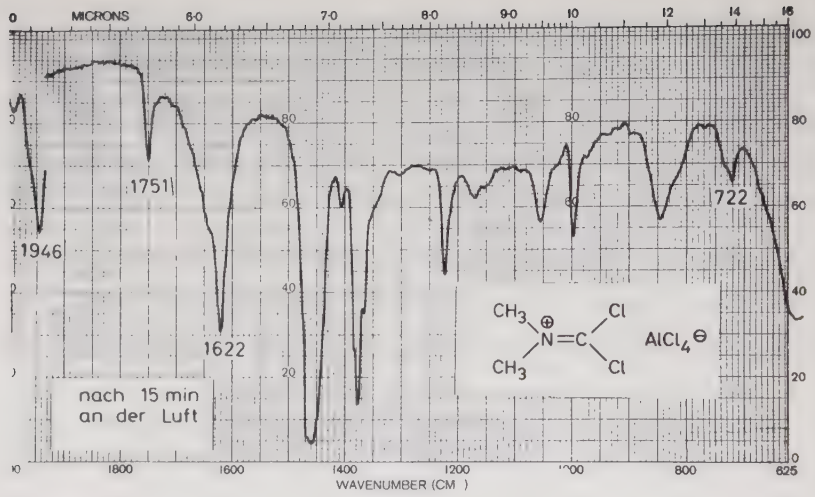


Abb. 25 IR-Spektrum des Dimethyl-dichlormethylen-iminium-tetrachloroaluminats (66); Paraffin-Suspension

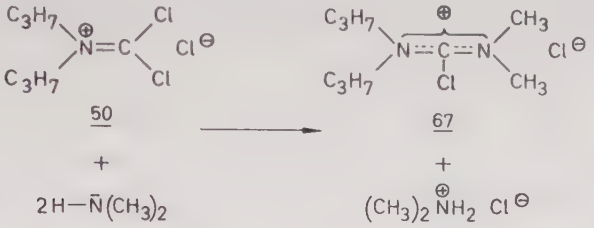
Eine entsprechende Beobachtung wurde in keinem Fall bei den Trichlormethylaminen gemacht.

Das Massenspektrum von 65 enthält bei den Massenzahlen 126, 128, 130 drei Isotopenpeaks, die dem Kation zuzuordnen sind (vgl. Tabelle 18, S. 61). Es zeigt außerdem Peaks bei höheren Massenzahlen (z. B. drei Isotopenpeaks bei 191 ff, vier bei 226 ff), die wahrscheinlich von den verschiedenen Abbauprodukten des Anions ($(SbCl_2)^+$, $(SbCl_3)^+$, $(SbCl_4)^+$) herrühren. Peaks, die dem Molekülion entsprechen könnten, sind nicht vorhanden.

Die Verbindung 65 diente auch zu Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan, die wahrscheinlich machen, daß fast ausschließlich die ionische Form vorliegt; gleiches ist für 66 anzunehmen.

3.3.1.2. Umsetzung mit sekundärem Amin

Trichlormethylamine (z. B. 48 oder 50), suspendiert in Methylenchlorid, reagieren mit zwei Moll. Dimethylamin zu tetrasubstituierten Harnstoffdichloriden, meist auch Chlorformamidinium-chloride genannt (Abb. 26).



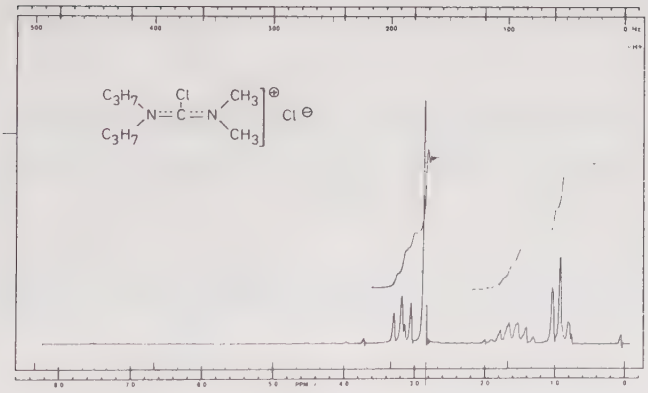


Abb. 26 ^{1}H-NMR-Spektrum des N,N-Dipropyl-N',N'-dimethylharnstoffdichlorids (67) in Chloroform-d_1

Das NMR-Spektrum weist im richtigen Verhältnis die Protonen der Propyl- und Methylgruppen des Harnstoffdichlorids auf, welches mit wässriger Natriumsulfid-Lösung den entsprechenden Tetraalkylthioharnstoff bildet.

3.3.2. Reaktion der Trichlormethylamine durch Austausch von zwei Chloratomen

3.3.2.1. Umsetzung mit Wasser, Alkohol und Säure

Die Hydrolyse, die gerade die Handhabung der Substanz so schwierig macht, ergibt mit der äquivalenten Menge Wasser das entsprechende Carbamoylchlorid, mit Wasser im Überschuss bildet sich das entsprechende sekundäre Aminhydrochlorid, Chlorwasserstoff und Kohlendioxid.

Mit der äquivalenten Menge Alkohol reagieren die Trichlormethylamine unter starker Wärmebildung ebenfalls zu Carbamoylchloriden 26.

$$\underset{48}{(CH_3)_2\bar{N}-CCl_3} + CH_3OH \xrightarrow[-HCl]{} \underset{26}{(CH_3)_2\bar{N}-COCl} + CH_3Cl$$

Die gleiche Reaktion gehen die Trichlormethylamine mit Säuren ein. So setzt sich 48 mit Trifluoressigsäure unter Wärmetönung zu Carbamoylchlorid 26 und Trifluormethyl-acetylchlorid um,

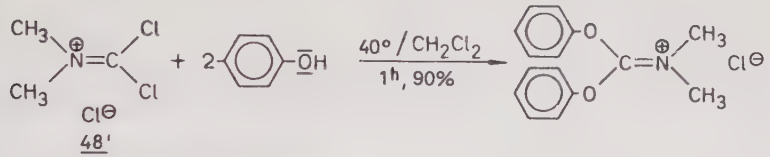
$$\underset{48}{(CH_3)_2\bar{N}-CCl_3} + CF_3COOH \xrightarrow[-HCl]{} \underset{26}{(CH_3)_2\bar{N}-COCl} + CF_3COCl$$

wie unter anderem aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum zu erkennen ist. Es zeigt bei 3.20 ppm ein breiteres Dublett, welches in diesem Lösungsmittel dem N,N-Dimethyl-carbamoylchlorid (26) aufgrund der sterischen Hinderung zuzuordnen ist, wie das Spektrum einer authentischen Probe lehrt.

3.3.2.2. Umsetzungen mit Phenolen und primären Aminen

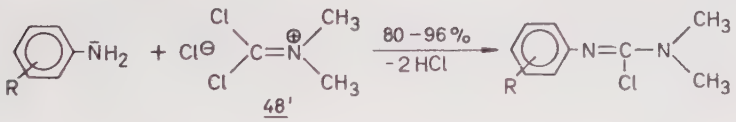
Diese von VIEHE und JANOUSEK[21] beschriebenen Reaktionen des N,N-Dimethyl-dichlormethylen-iminiumchlorids (48') seien hier erwähnt, da sie einen guten Einblick in das Reaktionsverhalten der Trichlormethylamine geben.

So reagiert 48' mit zwei Moll. Phenol zu dem bislang nicht beschriebenen Diphenyl-N,N-dimethyl-immoniumcarbonat. Ein Mol Brenzkatechin setzt sich analog um.



48'

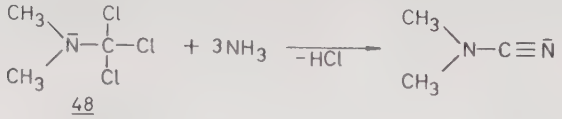
Ähnlich den sekundären Aminen reagieren auch primäre, selbst sogar schwache, primäre aromatische Amine mit 48' zu Chlorformamidinen.



3.3.3. Reaktion der Trichlormethylamine durch Austausch dreier Chloratome

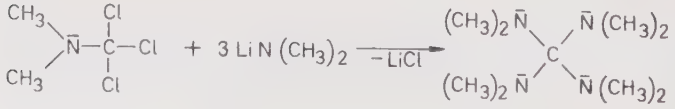
3.3.3.1. Umsetzung mit Ammoniak und Lithiumdimethylamid

Die Ammonolyse des N,N-Dimethyl-trichlormethylamins (48) in flüssigem Ammoniak führt nach VIEHE und JANOUSEK[21] in 35-proz. Ausbeute zu Dimethylcyanamid.



48

Eine Suspension von einem Mol N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48) in Benzol reagiert mit einer Suspension von drei Moll. Lithiumdimethylamid in mehreren Stunden bei Raumtemperatur unter geringer Wärmetönung in 80-proz. Ausbeute zu Tetrakis-(dimethylamino)-methan (68), welches im NMR-Spektrum



48 68

(Abb. 27), aufgenommen in Benzol-d_6, für alle vierundzwanzig Protonen ein scharfes Singulett bei 2.63 ppm zeigt.

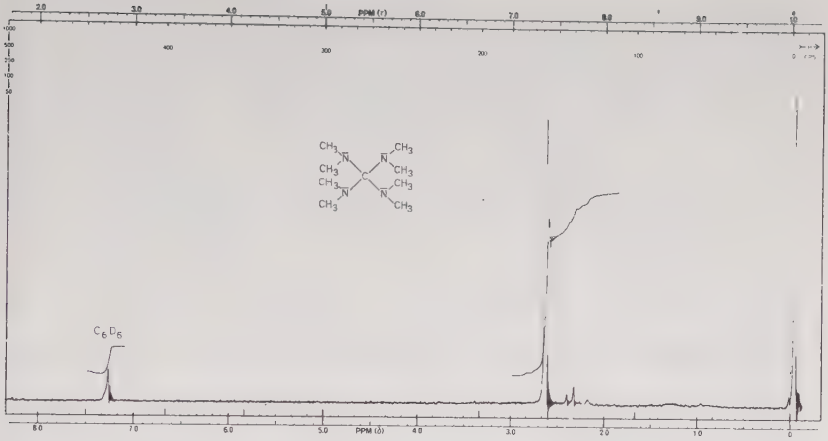
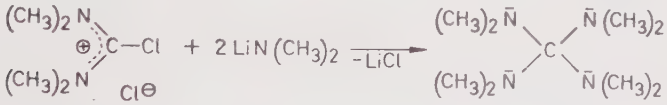


Abb. 27 ^{1}H-NMR-Spektrum des Tetrakis-(dimethylamino)-methans (68) in Benzol-d_6

Der Wert der chemischen Verschiebung stimmt gut mit dem von WEINGARTEN und WHITE[85] angegebenen, 2.61 ppm in Benzol-d_6, überein, die dieses bisher einzig bekannte Tetraaminomethan 68 - an einem Kohlenstoff sind vier Stickstoffatome gebunden - aus Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid und Lithiumdimethylamid darstellten. Diese Reaktion ist analog



68

85) H. Weingarten und W. A. White, J. Amer. chem. Soc. 88, 2885 (1966)

zu der von BREDERECK[86] und Mitarbeiter, die Tetramethylformamidinium-chlorid mit einer äquivalenten Menge Lithiumdimethylamid zu Tris-(dimethylamino)-methan umsetzten. Bei der hier beschriebenen Reaktion dürfte dieses Chlorformamidinium-chlorid als Zwischenprodukt auftreten, wie die Umsetzung von äquimolaren Mengen 48 mit Lithiumdimethylamid bzw. mit einer äquimolaren Lösung von Dimethylamin in Chloroform (s. auch Seite 75) zeigt. Genauere Aussagen über den Reaktionsverlauf sind aber kaum zu machen, da auch alle drei Chloratome gleichzeitig mit Lithiumdimethylamid reagieren könnten.

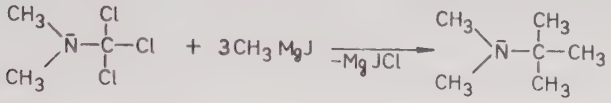
Obwohl das chemische Reaktionsverhalten und das breite Spektrum der präparativen Anwendung der Trichlormethylamine vielfältig sind, ist gerade auch an diesem Reaktionsbeispiel zu verdeutlichen, daß ein zusätzlicher Einblick in die Struktur dieser Verbindung, besonders hinsichtlich des kovalenten und ionischen Charakters, daraus nicht gewonnen wurde.

---

86) K. Bredereck, F. Effenberger und T. Brendle, DBP 1 217 391 C. A. 65, 5366 (1966)

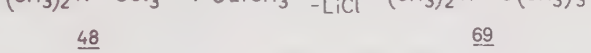
3.3.3.2. Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid und Methyllithium

Ein Mol N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48), in Äther suspendiert, reagiert unter schwacher Wärmetönung mit drei Moll. Methylmagnesiumjodid zu t-Butyldimethylamin (69), dessen



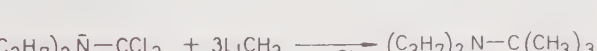
48 69

Siedepunkt, Refraktion und Schmelzpunkt des Hydrojodids mit den Angaben von MEINERS und MORRIS[87] übereinstimmt.
Dieses tertiäre Amin bildet sich ebenfalls durch Umsetzung von einem Mol 48 mit drei Moll. einer zweimolaren ätherischen Methyllithium-Lösung.



48 69

Auf diesem Wege ist auch die Darstellung von tertiären Aminen mit größeren Alkylketten möglich. So reagiert N,N-Dipropyl-trichlormethylamin (50) mit Methyllithium zu t-Butyl-dipropylamin (70).



50 70

87) A. F. Meiners und F. V. Morris, J. org. Chemistry 23, 1123 (1958)

3.4. Bezeichnung der Trichlormethylamine

Die hier beschriebenen physikalisch-chemischen Messungen und die durchgeführten chemischen Reaktionen charakterisieren die Trichlormethylamine als sehr reaktionsfähige, vielseitig reagierende Substanzen, die sowohl ionischen, als auch kovalenten Charakter haben. Die von VIEHE und JANOUSEK[21] gewählte Bezeichnung, Dichlormethylen-dimethylammonium-chlorid (48') - eventuell richtiger als N,N-Dimethyl-dichlormethylen-iminiumchlorid (48') bezeichnet - für das Anfangsglied dieser Substanzklasse, die auf der von ihnen gemachten Annahme basiert, daß das Dissoziationsgleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite des Salzes liegt, wird ihrem Verhalten in vielen Reaktionen gerecht. Der kovalente Anteil der Trichlormethylamine, der ebenfalls durch Messungen und Reaktionsverhalten zu sichern ist, wird durch die von VIEHE und JANOUSEK gewählte Bezeichnung nicht erfaßt.

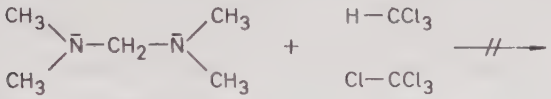
N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48) wird seit kurzem von der Fa. ALDRICH unter der Bezeichnung "Phosgen-Immoniumchlorid angeboten. Sowohl der kovalente Anteil, als auch die Methylgruppen werden mit diesem Namen nicht gekennzeichnet.

4. Umsetzungen mit Polyhalogenmethan

4.1. Reaktionen mit Aminalen

4.1.1. Umsetzung mit Bis-dimethylamino-methan

Die Reaktionen von Bis-dimethylamino-methan (71) mit Trichlormethan und Tetrachlormethan werden unter Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

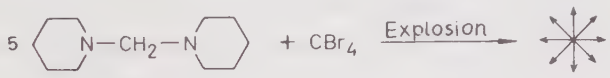


71

Die Reaktionspartner werden direkt in Schlenkgefäße destilliert, die zugeschmolzen, auch nach längerem Stehenlassen keine Veränderung zeigen.

4.1.2. Umsetzung mit Bis-piperidino-methan

Die Umsetzung der fünffachen Menge Bis-piperidino-methan (72) mit Tetrabrommethan unter weitgehendem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss im geschlossenen Schlenkgefäß führte nach dreistündigem Stehenlassen zu einer äußerst heftigen Explosion.



72

4.2. Reaktionen mit sekundären Aminen

4.2.1. Umsetzung mit Dimethylamin

In einer 65-proz. Dimethylamin-Lösung in Acetonitril wird Tetrabrommethan unter Feuchtigkeitsausschluß in einem zugeschmolzenen Schlenkgefäß gelöst. Die klare Lösung verändert sich lange Zeit nicht. Nach mehrmonatiger Aufbewahrung unter Luftausschluß färbt sich die Lösung über Gelb nach Braunschwarz. Am Boden des Gefäßes bilden sich große, farblose Kristalle, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril 158-168° beträgt. Sowohl das NMR-Spektrum (Abb. 28) als auch die Elementaranalyse deuten daraufhin, daß sich N,N-Dimethyl-acetamidiniumbromid (73) gebildet

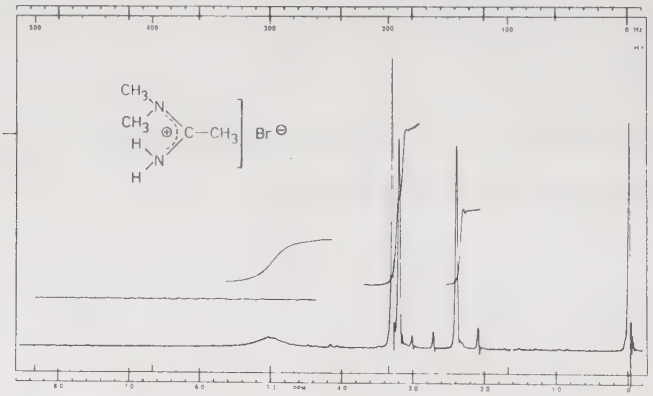
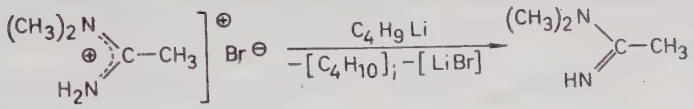


Abb. 28 ^{1}H-NMR-Spektrum des N,N-Dimethyl-acetamidiniumbromids (73) in Acetonitril-d_3

haben muß. Das aufgespaltene Signal bei 3.18 ppm zeigt die sterische Hinderung der Rotation um die C-N-Bindung an, die schon von NEUMANN und YOUNG [64] für das N,N-Dimethyl-acetamidinium-chlorid beschrieben wird. Für die Überwindung der Rotationsbarriere berechnen sie die Akti-

vierungsenergie E_a = 19.6 kcal/Mol.

Die Verbindung 73 reagiert mit Butyllithium zu Dimethyl-



73

acetamidin, welches im NMR-Spektrum zwei Singuletts bei 2.93 ppm und 2.12 ppm im Verhältnis 2:1 aufweist.

Das Massenspektrum von 73 zeigt das Molekülion bei der Massenzahl 168 und unter anderem Fragmente bei den Massenzahlen 79 und 81, die dem ^{79}Brom und ^{81}Brom zuzuordnen sind. Außerdem treten bei den Massenzahlen 80 und 82 die entsprechenden Peaks für die Bromwasserstoffe auf.

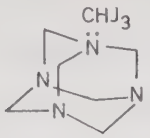
4.2.2. Umsetzung mit Morpholin

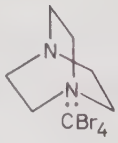
Bei der Reaktion äquimolarer Mengen von Morpholin mit Tetrabrommethan in Äther fällt sofort eine farblose Festsubstanz aus. Die Analyse weist die Verbindung als 1:1-Addukt aus, was durch das NMR-Spektrum bestätigt wird. In der Literatur werden derartige 1:1-Addukte als Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe beschrieben, für deren intermolekulare Wechselwirkungen BRIEGLEB und CZEKALLA[88] ein Energieschema angeben. BITTRICH und SCHÜTZE[89] beschreiben ebenfalls 1:1-Addukte zwischen Tetrachlormethan und Triäthylamin bzw. Diäthylamin,

88) G. Briegleb und J. Czekalla, Z. physik. Chem. NF 24, 375 (1961)

89) H. J. Bittrich und K. Schütze, J. prakt. Chem. 312, 853 (1970)

deren Bildungsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten der Donator-Akceptor-Wechselwirkungen durch UV-Spektroskopie bestimmt werden. VAN DER WERF[90] und Mitarbeiter haben 1:1-Komplexe durch Reaktion von 2,6-Dimethyl-pyridin mit $CHCl_3$, $CHBr_3$, CHJ_3 und CBr_4 gebildet. DAHL und HASSEL[91] beobachten zwischen Hexamethylentetramin und Jodoform einen kristallinen 1:1-Komplex. CBr_4 bildet mit





Urotropin keinen stöchiometrisch zusammengesetzten Komplex[92]. Kürzlich berichtet LORAND[93] über einen stabilen 1:1-Komplex zwischen Tetrabrommethan und 1,4-Diazadicyclo-[2,2,2]-octan, dessen Struktur durch Röntgenspektren gesichert wird.

Der hier beschriebene 1:1-Komplex, der bei 84-85° schmilzt, löslich in Äther und schwerlöslich in Wasser ist, sollte durch Leitfähigkeitsmessungen in Methanol in seiner Struktur aufgeklärt werden. Zum Vergleich werden die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung von Morpholin in Methanol und von

---

90) C. A. van der Werf, A. W. Davidson und C. J. Michaelis, J. Amer. chem. Soc. 70, 908 (1948)

91) T. Dahl und O. Hassel, Acta Chem. Scand. 22, 2036 (1968)

92) T. Dahl und O. Hassel, Acta Chem. Scand. 22, 372 (1968)

93) J. P. Lorand, Tetrahedron Letters, 1971, 2511

Tetrabrommethan in Methanol bestimmt; die Messungen führten zu keinem Ergebnis, da die Werte von Tetrabrommethan in Methanol außerordentlich stark streuen.

4.2.3. Umsetzung mit Piperidin und Dicyclohexylamin

Bei der Reaktion äquimolarer Mengen von Piperidin mit Tetrabrommethan in Tetrahydrofuran oder in Äther unter Kühlung fällt sofort eine farblose, feste Substanz aus, deren Elementaranalyse und Schmelzpunkt wahrscheinlich machen, daß das Piperidin-hydrobromid vorliegt. Die verbleibende, gelbliche Flüssigkeit polymerisiert nach einer Stunde fast explosionsähnlich.

Schon CROMWELL[94] und Mitarbeiter beschreiben die Reaktion zwischen Piperidin und Tetrachlormethan, bei der das Piperidinhydrochlorid mit und ohne Kupferkatalysator in teilweise sehr hohen Ausbeuten gebildet wird. Eine heftige Polymerisation unter starker Wärmetönung wird nicht erwähnt.

Dicyclohexylamin reagiert in Äther ähnlich wie Piperidin mit Tetrabromkohlenstoff zu dem sofort ausfallenden Aminhydrobromid, dessen Analyse und Schmelzpunkt mit einer authentischen Probe übereinstimmte. Die verbleibende Lösung polymerisiert nach mehreren Stunden langsam zu einer schwarzen Masse durch.

Analog verlaufen die Reaktionen von Hexamethylenimin oder Pyrrolidin mit Tetrabrommethan, nur daß dort statt des Hydrochlorids wieder 1:1-ähnliche Addukte gebildet werden und die verbleibende gelbliche Flüssigkeit heftig durchpolymerisiert.

---

94) N. H. Cromwell, P. W. Foster und M. M. Wheeler, Chem. and Ind. 1959, 228

Anhang

Nach der Annahme dieser Arbeit als Dissertation bestätigten Diskussionen über die Rotationshinderungen (S. 1 bis S. 40), die - angeregt durch Professor W. Walter, Hamburg - mit verschiedenen Arbeitskreisen geführt wurden, sowohl die Methode als auch die Ergebnisse der Messungen. Die Interpretation der Ergebnisse, also die Deutung des Einflusses größerer Alkylgruppen auf die Rotationsbarriere, bedarf einer Korrektur, die kurz skizziert werden soll.
Die vermessenen Verbindungen enthalten ein fast völlig planares Stickstoffatom, das bedeutet, daß sich die vier Substituenten der $>N \doteq C<$-Bindung - bis auf eine minimale Abweichung von ein oder zwei Grad - in einer Ebene befinden. Die Höhe der Rotationsbarriere wird beeinflußt durch die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Substituenten. Dabei ist zu beachten, daß beide Effekte natürlich gleichzeitig auf das Molekül einwirken. Es erscheint schwierig, den Anteil eines jeden Effektes qualitativ oder insbesondere quantitativ abzuschätzen. Durch Erhöhung der π-Elektronendichte der C-N-Bindung nimmt die Hinderung der Rotation zu, die freie Aktivierungsenthalpie wird größer. Die sterische Wechselwirkung großer Substituenten erhöht den Energiegehalt des Grundzustandes[33)94a)], wodurch die Energiedifferenz zwischen Grund- und Übergangszustand kleiner wird, die freie Aktivierungsenthalpie nimmt ab.

Nach Abschluß des Promotionsverfahrens wurde die Veröffentlichung von KUKHAR' und Mitarbeitern[94b)] bekannt, die ebenso wie VIEHE und JANOUSEK[21)] N,N-Dimethyl-trichlormethylamin beschreiben, welches von ihnen als 1,1,1-Trichlor-trimethylamin benannt wird.

94a) C. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 851 (1970)

94b) V. P. Kukhar', V. I. Pasternak und A. V. Kirsanov, Zh. Org. Khim. 7, 2084 (1971)

Zusammenfassung

Die erläuterte kernresonanzspektroskopische Methode ermöglicht die Bestimmung der Koaleszenztemperatur und der maximalen Temperaturaufspaltung an Signalen, die von längerkettigen Alkylgruppen hervorgerufen werden.

Durch quantenmechanische Näherungsrechnung wird die Bestimmung der Koaleszenztemperatur zeichnerisch simuliert, indem die addierten Intensitäts-Frequenz-Listen geplottet werden.

Die freien Aktivierungsenthalpien werden für symmetrisch und unsymmetrisch N,N-disubstituierte Thiocarbamoylchloride, Carbamoylchloride und Thiuramdisulfide berechnet. Die Aktivierungsparameter zeigen, daß mit zunehmender Kettenlänge und -verzweigung die Höhe der Rotationsbarriere der C-N-Bindung gesenkt wird.

Trichlormethylamine werden durch Austausch von Schwefel gegen Chlor aus Thiuramdisulfiden oder Thiocarbamoylchloriden dargestellt. Sie sind extrem feuchtigkeitsempfindlich.

Die Struktur der Trichlormethylamine ist sowohl ionisch, als auch kovalent. Der ionische Anteil wird deutlich durch NMR-, IR- und MS-Daten und bei chemischen Reaktionen, in denen ein Chloratom ausgetauscht wird. Der kovalente Anteil wird deutlich durch das Auftreten des Molekülions und des CCl_3-Fragmentes unter den Aufnahmebedingungen der Massenspektrometrie sowie durch Leitfähigkeitsmessungen, bei denen die Äquivalentleit-

fähigkeiten von strukturell verwandten Verbindungen als Vergleich hinzugezogen werden.

Trichlormethylamine sind äußerst reaktive Verbindungen, die in vielfältiger Weise Reaktionen eingehen.

Leicht werden die Carbamoyl-Verbindungen mit den äquivalenten Mengen Wasser, Alkohol bzw. Säuren gebildet. Mit sekundären Aminen werden Chlorformamidinium-chloride gebildet.
Mit Lithiumdimethylamid entstehen Tetraaminomethane, mit GRIGNARD-Verbindungen oder Lithium-organischen Verbindungen tertiäre Amine mit tertiären Butylgruppen.

Andere Reaktionen, die die Darstellung der Trichlormethylamine zum Ziel hatten, blieben erfolglos. Eine heftige Explosion erfolgt bei der Umsetzung von Bis-piperidino-methan mit Tetrabrommethan.
Acetamidinium-bromid bildet sich aus einer Dimethylamin-Lösung in Acetonitril mit Tetrabrommethan.
Reaktionen von sekundären Aminen mit Tetrabrommethan führen zu 1:1-Addukten, deren Struktur auch durch Leitfähigkeitsmessungen nicht geklärt werden konnte.

PRAKTISCHER TEIL

6. Allgemeine Bemerkungen

Bei den Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss wurden alle Apparaturen durch Evakuieren, Abflammen und Durchleiten von getrocknetem Stickstoff von der anhaftenden Restfeuchte befreit. Dies mußte unter Umständen mehrmals durchgeführt werden. Die zur Verwendung gelangten Lösungsmittel wurden auf üblichen Wegen gereinigt und getrocknet.

Die NMR-Spektren sind mit den Kernresonanzspektrometern A-60D und T-60 der Fa. VARIAN aufgenommen. Die Temperaturregelung erfolgte durch das V 6040-Zusatzgerät. Die Temperaturen wurden mit Hilfe der chemischen Verschiebung der Signale des Methanol- bzw. Glycolthermometers calibriert.

Die IR-Spektren sind mit den Gittergeräten PE 237 und PE 257 der Fa. PERKIN-ELMER aufgenommen.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden mit dem ATLAS CH-4 Gerät und dem GCMS-System VARIAN-MAT 111 bei 70 eV durchgeführt. Die Strichspektren sind auf den Basispeak (100%) bezogen, wobei Werte unter 2% relativer Intensität unberücksichtigt blieben.

Die Widerstandsmessungen wurden mit dem Konduktoskop E 365 B der Fa. METROHM und einer Doppelplatinblechtauchelektrode der Fa. WTW Weilheim durchgeführt.

Die Rechnungen, programmiert in der FORTRAN-Sprache, wurden an der zentralen Rechenanlage Marburg mit dem TELEFUNKEN-Rechner TR 4, der zum Ausdrucken der Kurven durch den CALCOMP-PLOTTER ergänzt war, durchgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem LINSTRÖM-Gerät bzw. mit

dem automatischen Apparat METTLER FP 1 bestimmt; sie sind unkorrigiert.

C-, H-, N-Analysen wurden mit dem Autoanalyzer 185 der Fa. HEWLETT-PACKARD ausgeführt.

7. Dargestellte N,N-Dialkyl-thiocarbamoylchloride (12-25)

Die Thiocarbamoylchloride wurden nach bekannten Methoden[52)-59)] dargestellt, ihre Reinheit durch Schmelz-, bzw. Siedepunkte - soweit in der Literatur angegeben -, Elementaranalysen sowie IR- und NMR-Spektren festgestellt.

N,N-Dimethyl-thiocarbamoylchlorid (14): Schmp. 42° (Äther)
C_3H_6ClNS (123.61) (Lit.[95]: 41-42°)

Ber.	C 29.15	H 4.89	Cl 28.68	N 11.33	S 25.94
Gef.	29.35	4.92	28.55	11.19	25.57

N,N-Diäthyl-thiocarbamoylchlorid (12): Schmp. 46° (Äther)
$C_5H_{10}ClNS$ (151.66) (Lit.[59]: 45-46°)

Ber.	C 39.60	H 6.65	Cl 23.38	N 9.24	S 21.14
Gef.	39.62	6.77	23.25	9.39	20.97

N,N-Dipropyl-thiocarbamoylchlorid (15): Sdp.$_{1.0}$ 95°
$C_7H_{14}ClNS$ (179.71) (Lit.[95]: Sdp.$_{12}$ 133-134°)

Ber.	C 46.78	H 7.85	Cl 19.73	N 7.79	S 17.84
Gef.	47.16	8.18	19.32	7.91	17.44

95) U. Hasserodt, Chem. Ber. 101, 113 (1968)

N,N-Diisopropyl-thiocarbamoylchlorid (16): Schmp. 70.5° (Äther)

$C_7H_{14}ClNS$ (179.71) (Lit.[96]: 69-71°)

	C	H	Cl	N	S
Ber.	46.78	7.85	19.73	7.79	17.84
Gef.	46.17	7.79	19.31	7.70	17.15

N,N-Dibutyl-thiocarbamoylchlorid (17): Öl (Lit.[96]: Öl)

$C_9H_{18}ClNS$ (207.77)

	C	H	Cl	N	S
Ber.	52.03	8.73	17.06	6.74	15.43
Gef.	51.66	8.61	16.88	6.46	15.16

N,N-Diisobutyl-thiocarbamoylchlorid (18): Schmp. 44° (Äther)

$C_9H_{18}ClNS$ (207.77) (Lit.[96]: 46-48°)

	C	H	Cl	N	S
Ber.	52.03	8.73	17.06	6.74	15.43
Gef.	51.79	9.08	16.49	6.63	15.35

N-Methyl-N-benzyl-thiocarbamoylchlorid (19): Schmp. 47° (Acetonitril)

$C_9H_{10}ClNS$ (199.70)

	C	H	Cl	N	S
Ber.	54.13	5.05	17.75	7.01	16.06
Gef.	54.17	4.93	17.85	7.17	15.85

N-Äthyl-N-benzyl-thiocarbamoylchlorid (20): Schmp. 51° (Acetonitril)

$C_{10}H_{12}ClNS$ (213.73)

	C	H	Cl	N	S
Ber.	56.20	5.66	16.59	6.55	15.00
Gef.	55.93	5.56	16.37	6.53	14.79

N,N-Dibenzyl-thiocarbamoylchlorid (21): Schmp. 49° (Benzol)

$C_{15}H_{14}ClNS$ (275.80) (Lit.[57]: 49-50°)

	C	H	Cl	N	S
Ber.	65.32	5.12	12.85	5.08	11.63
Gef.	65.43	5.32	12.65	5.35	11.21

---

96) R. H. Goshorn und W. W. Lewis, jr., US-Pat. 2 685 587 (3. Aug. 1954) Sharples Chemicals Inc.; C.A. 49, 11022d (1955)

N-Tetramethylen-thiocarbamoylchlorid (22): Schmp. 96° (Äther)

C_5H_8ClNS (149.64) (Lit.[58]: 96°)

Ber.	C 40.13	H 5.39	Cl 23.69	N 9.36	S 21.42
Gef.	39.46	5.72	22.97	9.10	21.87

N-Pentamethylen-thiocarbamoylchlorid (23): $Sdp._{0.3}$ 87-89°

$C_6H_{10}ClNS$ (163.67) (Lit.[95]: $Sdp._{0.4}$ 92-94°)

Ber.	C 44.03	H 6.16	Cl 21.66	N 8.56	S 19.59
Gef.	43.99	6.21	21.33	8.39	19.43

N-Hexamethylen-thiocarbamoylchlorid (24): Sdp.: polymerisiert

$C_7H_{12}ClNS$ (177.70)

Ber.	C 47.32	H 6.81	Cl 19.95	N 7.88	S 18.04
Gef.	46.56	6.88	19.56	7.46	18.33

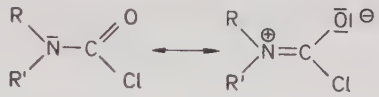
N-(3-Oxapentamethylen)-thiocarbamoylchlorid (25): Schmp. 59° (Äther)

C_5H_8ClNOS (165.64) (Lit.[95]: 59-60°)

Ber.	C 36.26	H 4.87	Cl 21.40	N 8.46	S 19.36
Gef.	36.44	5.08	21.05	8.43	18.83

8. Dargestellte N,N-Disubstituierte Carbamoylchloride (26-30)

Die Carbamoylchloride wurden nach bekannten Methoden[61)-63)] dargestellt, ihre Reinheit durch Siede- bzw. Schmelzpunkte - soweit in der Literatur angegeben -, Elementaranalysen sowie IR- und NMR-Spektren festgestellt.



N,N-Dimethyl-carbamoylchlorid (26): Sdp.$_{15}$ 57-58°

C_3H_6ClNO (107.54) (Lit.[61)]: Sdp.$_{11}$ 55-57°)

Ber.	C 33.51	H 5.62	Cl 32.97	N 13.02
Gef.	33.25	6.02	32.97	12.79

N-Methyl-N-benzyl-carbamoylchlorid (27): Sdp.$_{14}$ 84-86°

$C_9H_{10}ClNO$ (183.64)

Ber.	C 58.87	H 5.49	Cl 19.31	N 7.63
Gef.	58.53	5.71	18.87	7.77

N,N-Diäthyl-carbamoylchlorid (28): Sdp.$_{15}$ 69-71°

$C_5H_{10}ClNO$ (135.59) (Lit.[63)]: Sdp.$_5$ 60-61°)

Ber.	C 44.29	H 7.43	Cl 26.15	N 10.31
Gef.	43.89	7.19	26.36	10.67

N,N-Dipropyl-carbamoylchlorid (29): Sdp.$_{12}$ 100-104°

$C_7H_{14}ClNO$ (163.65) (Lit.[62)]: Sdp.$_{30}$ 117.5-118°)

Ber.	C 51.38	H 8.62	Cl 21.66	N 8.56
Gef.	51.91	8.70	21.33	8.41

N,N-Diphenyl-carbamoylchlorid (30): Schmp. 85° (Äthanol)

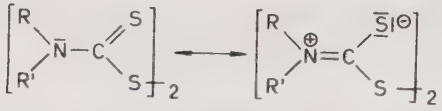
$C_{13}H_{10}ClNO$ (231.68) (Lit.[63]: 85°)

Ber. C 67.40 H 4.35 Cl 15.30 N 6.05

Gef. 67.39 4.43 15.17 6.19

9. Dargestellte Bis-(dialkylthiocarbamoyl)-disulfide (31-44)

Die Thiuramdisulfide wurden nach bekannten Methoden[65)66)] dargestellt, ihre Reinheit durch Schmelzpunkte - soweit in der Literatur angegeben -, Elementaranalysen sowie IR- und NMR-Spektren festgestellt.



Bis-(dimethylthiocarbamoyl)-disulfid (31): Schmp. 145.5° (Äthanol)

$C_6H_{12}N_2S_4$ (240.43) (Lit.[66]: 145-146°)

Ber. C 29.97 H 5.03 N 11.65 S 53.34

Gef. 29.85 5.03 11.51 52.83

Bis-(diäthylthiocarbamoyl)-disulfid (32): Schmp. 70.5° (Äthanol)

$C_{10}H_{20}N_2S_4$ (296.54) (Lit.[66]: 69.5-70.5°)

Ber. C 40.50 H 6.80 N 9.45 S 43.25

Gef. 40.57 6.84 9.63 42.98

Bis-(dibenzylthiocarbamoyl)-disulfid (33): Schmp. 136° (Methanol)

$C_{30}H_{28}N_2S_4$ (544.83)

Ber. C 66.14 H 5.18 N 5.14 S 23.54

Gef. 66.42 5.12 5.08 23.55

Bis-(methylbenzylthiocarbamoyl)-disulfid (34): Schmp. 107° (Methanol)

$C_{18}H_{20}N_2S_4$ (392.63)

Ber. C 55.06 H 5.13 N 7.13 S 32.67

Gef. 55.21 5.13 7.28 32.68

Bis-(äthylbenzylthiocarbamoyl)-disulfid (35): Öl

$C_{20}H_{24}N_2S_4$ (420.68)

Ber. C 57.10 H 5.75 N 6.66 S 30.49

Gef. 57.16 5.88 6.45 30.65

Bis-(dipropylthiocarbamoyl)-disulfid (36): Schmp. 49° (Äthanol)

$C_{14}H_{28}N_2S_4$ (352.65) (Lit.[66]: 49-50.5°)

Ber. C 47.68 H 8.00 N 7.94 S 36.37

Gef. 47.23 8.37 8.02 35.70

Bis-(diisopropylthiocarbamoyl)-disulfid (37): Schmp. 113° (Petroläther)

$C_{14}H_{28}N_2S_4$ (352.65) (Lit.[97]: 112-114°)

Ber. C 47.68 H 8.00 N 7.94 S 36.37

Gef. 47.71 8.42 7.94 36.18

Bis-(dibutylthiocarbamoyl)-disulfid (38): Öl (Methanol)

$C_{18}H_{36}N_2S_4$ (408.76) (Lit.[66]: Öl)

Ber. C 52.89 H 8.88 N 6.85 S 31.38

Gef. 52.62 9.20 6.88 30.75

Bis-(diisobutylthiocarbamoyl)-disulfid (39): Schmp. 65° (Methanol)

$C_{18}H_{36}N_2S_4$ (408.76) (Lit.[66]: 64.5-66.5°)

Ber. C 52.89 H 8.88 N 6.85 S 31.38

Gef. 52.51 8.34 6.72 31.08

---

97) H. L. Klöpping und G. J. M. van der Kerk, Rec. trav. Chim. 70, 917 (1951)

Bis-(diphenylthiocarbamoyl)-disulfid (40): Schmp. 225° (Zers.)

$C_{26}H_{20}N_2S_4$ (488.50) (Lit.[98]: 225°)

Ber. C 63.92 H 4.13 N 5.74 S 26.21

Gef. 63.61 4.18 5.63 25.41

Bis-(N-tetramethylenthiocarbamoyl)-disulfid (41): 143° (Methanol)

$C_{10}H_{16}N_2S_4$ (292.51) (Lit.[99]: 143-144°)

Ber. C 41.06 H 5.51 N 9.58 S 43.85

Gef. 40.85 5.49 9.32 43.27

Bis-(N-pentamethylenthiocarbamoyl)-disuflid (42): Schmp. 129° (Äthanol)

$C_{12}H_{20}N_2S_4$ (320.56) (Lit.[100]: 128.5°)

Ber. C 44.96 H 6.29 N 8.74 S 40.01

Gef. 45.06 6.24 8.84 39.99

Bis-(N-hexamethylenthiocarbamoyl)-disulfid (43): Schmp. 112° (Acetonitril)

$C_{14}H_{24}N_2S_4$ (348.62) (Lit.[101]: 110°)

Ber. C 48.24 H 6.94 N 8.04 S 36.79

Gef. 48.10 7.29 8.14 36.38

---

98) J. C. Jochims, Chem. Ber. 101, 1746 (1968)

99) E. H. Hoffmeister und D. S. Tarbell, Tetrahedron 21, 2857 (1965)

100) E. S. Blake, J. Amer. chem. Soc. 65, 1267 (1943)

101) J. Williams, US-Pat. 2 187 719 (23. Jan. 1939), du Pont de Nemours & Co.; C. A. 34, 3538[1] (1940)

Bis-(N-3-oxapentamethylenthiocarbamoyl)-disulfid (44): Schmp. 149° (Acetonitril)

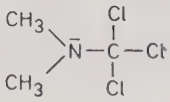
$C_{10}H_{16}N_2O_2S_4$ (324.51) (Lit.[102]: 149-150°)

Ber.	C 37.01	H 4.97	N 8.63	S 39.52
Gef.	36.97	5.20	8.29	39.77

102) D. Craig, A. E. Juve, W. L. Davidson, W. L. Senson und D. C. Hay, J. Polymer Sci. 8, 321 (1952)

10. Darstellung der N,N-Dialkyl-trichlormethylamine (48-58)

N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48)



Methode A:

In einem 250ml-Stickstoffkolben mit Hahn, Rührfisch, Claisenaufsatz, Kühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr und Gaseinleitungsrohr (5mm Ø) mit Hahn werden 5g (0.04 Mol) N,N-Dimethyl-thiocarbamoylchlorid (14), in 20ml Chloroform suspendiert, bei -30° C bis zur Sättigung chloriert. Nach kurzem Einleiten fällt gelbliches 48 aus, welches sehr leicht das Einleitungsrohr verstopft. Nach beendeter Reaktion wird überschüssiges Chlor mit Stickstoff vertrieben, das Lösungsmittel, welches durch Schwefeldichlorid rötlich gefärbt ist, am Feinvakuum verdampft. Die Substanz wird dreimal mit je 20ml Chloroform gewaschen, bis das Lösungsmittel keine rötliche Farbe mehr aufweist. Durch Umkristallisieren aus Nitromethan erhält man farblose Kristalle, die zur Schmelzpunktsbestimmung in eine Kapillare unter Stickstoff eingeschmolzen werden.

1. Probe bei Zimmertemperatur in die Schmelzpunktsapparatur, bei 130° beginnt Gasentwicklung, bei 145° ist die Probe flüssig.

2. Probe bei 175° in die Schmelzpunktsapparatur, nach 5 Min. Verweilzeit langsames Aufheizen, bei 178.5° ist die Substanz zersetzt.

Ausbeute: 5.5g (84% d. Th.)

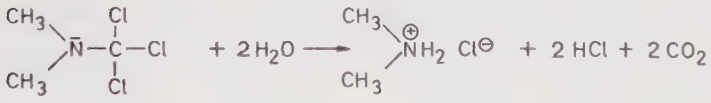
Methode B:

In einem 250ml-Stickstoffkolben mit Hahn, Rührfisch, Claisenaufsatz, Kühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr und Gaseinleitungsrohr (5mm ∅) mit Hahn werden 4.8g (0.02 Mol) Bis-(dimethylthiocarbamoyl)-disulfid (31), in 40ml Chloroform gelöst, bei 0° C bis zur Sättigung chloriert. Nach beendeter Reaktion wird überschüssiges Chlor mit Stickstoff vertrieben, das Lösungsmittel, welches durch Schwefeldichlorid rötlich gefärbt ist, mit einer Umkehrfritte abgesaugt. Die Substanz wird dreimal mit je 20ml Chloroform gewaschen, so daß das Lösungsmittel keine rötliche Farbe mehr aufweist. Zur Darstellung der längerkettigen Trichlormethylamine, die teilweise in Chloroform löslich sind, werden bei Verwendung der Umkehrfritte andere Lösungsmittel (z. B. Methylenchlorid) eingesetzt.

Ausbeute: 6.1g (94% d. Th.)

Analyse: $C_3H_6Cl_3N$ (162.45)

Wie auf Seite 44 ausgeführt wurde, ist zur quantitativen Ermittlung der Zusammensetzung nur die Bestimmung der Hydrolyseprodukte möglich.



48

Dabei werden

1. durch acidimetrische Titration gegen Methylorange
   a) zwei Äquivalente HCl bzw.
   b) ein Äquivalent $(CH_3)_2NH_2^+ Cl^-$ (aus der austitrierten Lösung von a) durch Freisetzen und Übertreiben des Amins),

2. durch argentometrische Titration nach VOLHARD drei Äquivalente Chlor und
3. durch quantitative Bestimmung des N,N-Dimethyl-N'-phenylthioharnstoffs nach BÖHME und LEHNERS[72] ein Äquivalent Amin erfaßt.

Zur Analyse wurden 169.5mg N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48) hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100.0ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

1. Acidimetrische Titration

a) Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung
Verbrauch: 4.10ml 0.1N-KOH
Ber. 15.22mg HCl Gef. 14.97mg HCl

b) Vorlage : austitrierte Lösung a)
Verbrauch: 2.04ml 0.1N-HCl
Ber. 17.00mg $(CH_3)_2NH_2^+Cl^-$
Gef. 16.63mg $(CH_3)_2NH_2^+Cl^-$

2. Argentometrische Titration

Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung
Verbrauch: 5.97ml 0.1N-$AgNO_3$
Ber. Cl 65.47 Gef. Cl 65.04

Das Verhältnis der unter 1a), 1b) und 2) verbrauchten Milliliter an Maßlösung ist

Ber. 1b) : 1a) : 2) = 1 : 2 : 3

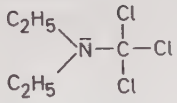
Gef. 1b) : 1a) : 2) = 1.00 : 2.01 : 3.05

3. Quantitative Bestimmung

Vorlage : 425.0mg in 100ml Wasser

Auswaage: 392.8mg N,N-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff[73] (83% d. Th.), Schmp. und Mischschmp. 135°

N,N-Diäthyl-trichlormethylamin (49)



Analog 48 nach Methode A und B.

Versuche zur Schmelzpunktsbestimmung in zugeschmolzenen Kapillaren: 1. Probe bei Zimmertemperatur in die Apparatur, bei 100° beginnt Gasentwicklung, bei ca. 130° ist die Probe flüssig.

Weitere 10 Proben werden bei Temperaturen oberhalb von 130°, jeweils um 10° ansteigend bis 220°, in die Apparatur eingebracht. Bei allen Proben setzt sofort Gasentwicklung ein. In keinem Fall ist Zersetzung wie bei 48 zu beobachten.

Ausbeute: 7.0g (92% d. Th.)

Analyse: $C_5H_{10}Cl_3N$ (190.50)

Zur Analyse wurden 464.1mg Substanz hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

1. Acidimetrische Titration

Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung

Verbrauch: 9.55ml 0.1N-KOH

Ber. 35.53mg HCl Gef. 34.86mg HCl

2. Argentometrische Titration

Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung

Verbrauch: 14.73ml 0.1N-$AgNO_3$

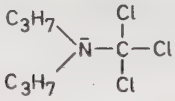
Ber. Cl 55.83 Gef. Cl 56.26

Von dieser Substanz wurde außerdem eine C-, H-, N-Analyse angefertigt.

Ber. C 31.53 H 5.29 N 7.35

Gef. 31.71 6.86 7.29

N,N-Dipropyl-trichlormethylamin (50)



Analog 48 nach Methode A.

Versuche zur Schmelzpunktsbestimmung in zugeschmolzenen Kapillaren: 1. Probe bei Zimmertemperatur in die Apparatur, bei 90° beginnt die Gasentwicklung, bei ca. 125° ist die Probe flüssig.

Weitere 10 Proben werden bei Temperaturen oberhalb von 130°, jeweils um 10° ansteigend bis 220°, in die Apparatur eingebracht. Bei allen Proben setzt nach kurzer Zeit Gasentwicklung ein. In keinem Fall ist Zersetzung wie bei 48 zu beobachten.

Ausbeute: 7.9g (90% d. Th.)

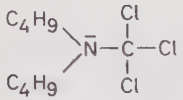
Analyse: $C_7H_{14}Cl_3N$ (218.56)

Zur Analyse wurden 283.8mg Substanz hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

1. Acidimetrische Titration
   Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 5.25ml 0.1N-KOH
   Ber. 18.94mg HCl Gef. 19.16mg HCl

2. Argentometrische Titration
   Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 7.86ml 0.1N-$AgNO_3$
   Ber. Cl 48.66 Gef. Cl 49.09

N,N-Dibutyl-trichlormethylamin (51)

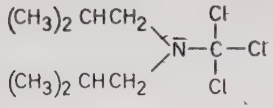


Analog 48 nach Methode A. und B. Farblose Festsubstanz.
Ausbeute: 9.3g (95% d. Th.)
Analyse: $C_9H_{18}Cl_3N$ (246.61)
Zur Analyse wurden 664.8mg Substanz hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

1. Acidimetrische Titration
   Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 10.90ml 0.1N-KOH
   Ber. 39.31mg HCl Gef. 39.79mg HCl

2. Argentometrische Titration
   Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 16.48ml 0.1N-$AgNO_3$
   Ber. Cl 43.13 Gef. 43.94

N,N-Diisobutyl-trichlormethylamin (52)



Analog 48 nach Methode B. Die gelbliche, dickflüssige Substanz ist in Chloroform und Methylenchlorid löslich.

Ausbeute: 7.9g (81% d. Th.)

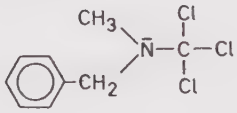
Analyse: $C_9H_{18}Cl_3N$ (246.61)

Zur Analyse wurden 250.7mg Substanz hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

1. Acidimetrische Titration
   Vorlage: 20.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 4.12ml 0.1N-KOH
   Ber. 14.83mg HCl Gef. 15.04mg HCl

2. Argentometrische Titration
   Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 6.15ml 0.1N-$AgNO_3$
   Ber. Cl 43.13 Gef. Cl 43.48

N-Methyl-N-benzyl-trichlormethylamin (53)



Analog 48 nach Methode B. Farblose Festsubstanz. Schmp. 75° (Chloroform).

Ausbeute: 8.4g (88% d. Th.)

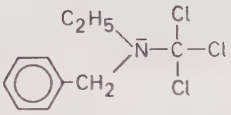
Analyse: $C_9H_{10}Cl_3N$ (238.55)

Zur Analyse wurden 395.0mg Substanz hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

1. Acidimetrische Titration
   Vorlage : 25.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 8.39ml 0.1N-KOH
   Ber. 30.19mg HCl Gef. 30.62mg HCl

2. Argentometrische Titration
   Vorlage : 25.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 12.59ml 0.1N-$AgNO_3$
   Ber. Cl 44.59 Gef. Cl 42.20

N-Äthyl-N-benzyl-trichlormethylamin (54)



Analog 48 nach Methode B. Gelbliches Öl.

Ausbeute: 7.8g (77% d. Th.)

Analyse: $C_{10}H_{12}Cl_3N$ (252.57)

Zur Analyse wurden 277.3mg Substanz hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

1. Acidimetrische Titration
   Vorlage : 25.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 5.53ml 0.1N-KOH
   Ber. 20.00mg HCl Gef. 20.18mg HCl

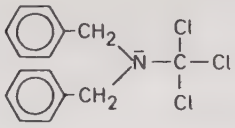
2. Argentometrische Titration

Vorlage : 25.00ml Hydrolyselösung

Verbrauch: 8.26ml 0.1N-$AgNO_3$

Ber. Cl 42.11 Gef. Cl 42.24

N,N-Dibenzyl-trichlormethylamin (55)



Analog 48 nach Methode B.

Ausbeute: 10.0g (80% d. Th.)

Analyse: $C_{15}H_{14}Cl_3N$ (314.64)

Zur Analyse wurden 291.9mg Substanz hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

1. Acidimetrische Titration

Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung

Verbrauch: 3.95ml 0.1N-KOH

Ber. 13.53mg HCl Gef. 14.42mg HCl

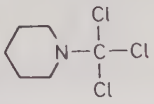
2. Argentometrische Titration

Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung

Verbrauch: 5.66ml 0.1N-$AgNO_3$

Ber. Cl 33.80 Gef. Cl 34.37

1-Piperidino-trichlormethan (56)



Analog 48 nach Methode A. Farblose Festsubstanz.

Ausbeute: 7.3g (90% d. Th.)

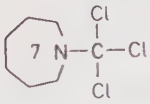
Analyse: $C_6H_{10}Cl_3N$ (202.51)

Zur Analyse wurden 523.0mg Substanz hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

1. Acidimetrische Titration
   Vorlage : 25.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 13.10ml 0.1N-KOH
   Ber. 47.08mg HCl Gef. 47.82mg HCl

2. Argentometrische Titration
   Vorlage : 25.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 19.45ml 0.1N-$AgNO_3$
   Ber. Cl 52.52 Gef. Cl 52.73

1-Hexamethylenimino-trichlormethan (57)



Analog 48 nach Methode B. Farblose Festsubstanz. Schmp. 111° (Acetonitril).

Ausbeute: 7.2g (83% d. Th.)

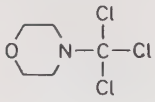
Analyse: $C_7H_{12}Cl_3N$ (216.54)

Zur Analyse wurden 420.5mg Substanz hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

1. Acidimetrische Titration
   Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 8.06ml 0.1N-KOH
   Ber. 28.32mg HCl Gef. 29.42mg HCl

2. Argentometrische Titration
   Vorlage : 20.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 11.95ml 0.1N-$AgNO_3$
   Ber. Cl 49.12 Gef. Cl 50.37

1-Morpholino-trichlormethan (58)



Analog 48 nach Methode A und B. Farblose Kristalle aus Chloroform.

Ausbeute: 6.4g (78% d. Th.)

Analyse: $C_5H_8Cl_3NO$ (204.48)

Zur Analyse wurden 245.2mg Substanz hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

1. Acidimetrische Titration
   Vorlage : 25.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 6.04ml 0.1N-KOH
   Ber. 21.86mg HCl Gef. 22.05mg HCl

2. Argentometrische Titration
   Vorlage : 25.00ml Hydrolyselösung
   Verbrauch: 9.02ml 0.1N-$AgNO_3$
   Ber. Cl 52.01 Gef. Cl 52.16

11. Leitfähigkeitsmessungen

Die Eigenleitfähigkeit des nach OLAH[81] und Mitarbeitern gereinigten Nitromethans wurde bei 25° und 0° bestimmt. Diese Leitwerte (zwischen 4.65 µS und 1.26 µS) wurden von den gemessenen Leitwerten der verschiedenen Substanzen subtrahiert. Die Zellkonstante k (zwischen 0.7651 und 0.6967) wurde bei 25° mit Kaliumjodid p.a. (bei 140° getrocknet) bestimmt, wobei der Wert der Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 111.6 [\Omega^{-1} cm^2/Mol]$ aus der Literatur[82] entnommen wurde.

In der Meßzelle, die mit einem Kühlmantel versehen war, wurde die Lösung mit einem Rührfisch bewegt. Beim Ablesen der Leitwerte wurde der Magnetrührer ausgeschaltet. In der Regel zeigte die zu temperierende Probe nach 30 Min. einen konstanten Leitwert an. Die Λ_∞-Werte wurden rechnerisch ermittelt.

Konzentration $[Mol/l] \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{Mol/l} \cdot 10^{-2}$	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^{-6} [\Omega^{-1} cm^{-1}]$	Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda [\Omega^{-1} val^{-1} cm^2]$
12.03	3.5	12.77	106.2
20.05	4.5	18.18	90.7
33.41	5.8	29.94	74.6
43.55	6.6	30.15	69.2
55.69	7.5	34.16	61.3
84.64	9.2	35.60	42.2

Tabelle 21 Leitfähigkeitsmessungen des Dimethyl-methylen-iminiumchlorids (62) in Nitromethan bei 0°

Konzentration $[Mol/l] \cdot 10^{-3} \sqrt{Mol/l} \cdot 10^{-2}$		Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^{-4} [\Omega^{-1} cm^{-1}]$	Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda [\Omega^{-1} val^{-1} cm^{2}]$	
			Lit.-Werte	ber.Werte
		$\Lambda_\infty =$	126.0 (127.4)	128.6
2.04	4.5	2.5	122.6	122.6
3.38	5.8	4.1	118.8	121.3
9.80	9.9	10.6	108.2	108.2
15.40	12.3	16.1	107.0	104.5
21.96	14.8	22.6	106.2	102.9
33.10	17.5	30.4	99.2	91.8
38.50	19.7	37.6	97.1	97.7
45.20	21.3	42.9	94.9	94.9

Tabelle 22 Äquivalentleitfähigkeiten des Dimethyl-methylen-iminium-hexachloroantimonats (63) in Nitromethan bei 0° nach KNOLL und KRUMM[80]. Erläuterungen siehe Text

Die Λ-Werte (Tabelle 22) von KNOLL und KRUMM[80] sind in der Spalte "Lit.-Werte" angegeben; offensichtlich sind den Autoren bei der Berechnung von Λ aus der Konzentration und der spezifischen Leitfähigkeit Fehler unterlaufen, wie leicht durch Nachrechnen festgestellt werden kann. Diese nachgerechneten Λ-Werte sind die in der Spalte "berichtigte Werte" unterstrichenen Zahlen. Aus diesen berichtigten Λ-Werten errechnet sich mit dem angegebenen Rechenprogramm (siehe Anhang) $\Lambda_\infty = 128.6 \left[\Omega^{-1} val^{-1} cm^{2}\right]$, meiner Meinung nach der zutreffende Wert der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung von 63 , wobei vorausgesetzt wird, daß die Meßdaten richtig sind.

Werden in das Rechenprogramm die von KNOLL und KRUMM[80] angegebenen Λ-Werte eingegeben, so ergibt sich $\Lambda_\infty = 127.4$ $\left[\Omega^{-1}val^{-1}cm^2\right]$. Der Wert für $\Lambda_\infty = 126.0$ $\left[\Omega^{-1}val^{-1}cm^2\right]$ist noch ungenauer; er wurde von den Autoren wahrscheinlich zeichnerisch ermittelt.

Konzentration $\left[Mol/l\right] \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{Mol/l} \cdot 10^{-2}$	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^{-6}$ $\left[\Omega^{-1}cm^{-1}\right]$	Äquivalentleitfähigkeit Λ $\left[\Omega^{-1}val^{-1}cm^2\right]$
8.85	3.0	35.85	40.5
14.74	3.8	55.40	37.6
24.57	5.0	78.75	32.0
40.95	6.4	127.00	31.0
68.25	8.3	134.70	19.7
113.75	10.7	150.10	13.2

Tabelle 23 Leitfähigkeitsmessungen des Dimethyl-chlormethyleniminiumchlorids (60) in Nitromethan bei 0°

Konzentration $\left[Mol/l\right] \cdot 10^{-3}$	$\sqrt{Mol/l} \cdot 10^{-2}$	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^{-4}$ $\left[\Omega^{-1}cm^{-1}\right]$	Äquivalentleitfähigkeit Λ $\left[\Omega^{-1}val^{-1}cm^2\right]$
1.46	3.8	1.03	70.8
2.43	4.9	1.68	69.3
4.06	6.4	2.54	62.6
6.76	8.2	4.13	61.1
11.27	10.6	6.20	55.0
18.78	13.7	9.37	49.9
31.31	17.7	12.09	38.6

Tabelle 24 Leitfähigkeitsmessungen des Dimethyl-chlormethyleniminium-hexachloroantimonats (64) in Nitromethan bei 0°

Konzentration $[Mol/l] \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{Mol/l} \cdot 10^{-2}$	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^{-6} [\Omega^{-1} cm^{-1}]$	Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda [\Omega^{-1} val^{-1} cm^2]$
7.81	2.8	2.10	26.9
13.02	3.6	3.35	25.7
21.70	4.7	5.41	25.0
36.16	6.0	8.62	23.8
60.26	7.8	12.44	20.6
100.46	10.0	18.57	19.7
167.40	12.9	31.57	18.9

Tabelle 25 Leitfähigkeitsmessungen des N,N-Dimethyl-trichlormethylamins (48) in Nitromethan bei 0°

Konzentration $[Mol/l] \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{Mol/l} \cdot 10^{-2}$	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^{-4} [\Omega^{-1} cm^{-1}]$	Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda [\Omega^{-1} val^{-1} cm^2]$
9.29	3.1	0.65	70.0
15.49	3.9	1.05	67.9
25.82	5.1	1.74	67.5
43.03	6.6	2.85	66.2
71.71	8.5	4.53	63.2
119.52	10.9	7.02	58.8
199.19	14.1	10.87	54.6

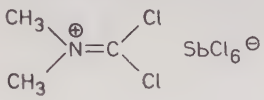
Tabelle 26 Leitfähigkeitsmessungen des Dimethyl-dichlormethylen-iminium-hexachloroantimonats (65) in Nitromethan bei 0°

Konzentration $[Mol/l] \cdot 10^{-4}$	$\sqrt{Mol/l} \cdot 10^{-2}$	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^{-2} [\Omega^{-1} cm^{-1}]$	Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda [\Omega^{-1} val^{-1} cm^2]$
5	2.2	5.6	112.0
10	3.2	10.9	109.0
20	4.5	20.5	102.5

Tabelle 27 Leitfähigkeitsmessungen von Kaliumjodid p. a. in Nitromethan bei 25°

12. N,N-Dimethyl-dichlormethylen-iminium-hexachloroantimonat (65) und -tetrachloroaluminat (66)

N,N-Dimethyl-dichlormethylen-iminium-hexachloroantimonat (65)



3.5g (21.6m Mol) N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48) werden in 20ml Methylenchlorid suspendiert und bei 0° mit einer Lösung von 16.5g (21.7m Mol) Antimonpentachlorid in 15ml Methylenchlorid versetzt. Es wird noch 30 Min. gerührt und dann der Niederschlag dreimal mit jeweils 20ml Methylenchlorid gewaschen, das restliche Lösungsmittel im Feinvakuum verdampft. Es wurde aus Acetonitril umkristallisiert.

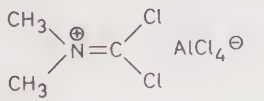
Schmp. 238° (Zers.)

Ausbeute: 7.9g (79% d. Th.)

Analyse: $C_3H_6Cl_8NSb$ (461.46)

Ber.	C 7.81	H 1.31	Cl 61.46	N 3.04	Sb 26.38*)
Gef.	7.80	1.46	61.54	3.02	26.35

N,N-Dimethyl-dichlormethylen-iminium-tetrachloroaluminat (66)



4.9g (30m Mol) N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48) werden in 100ml Methylenchlorid suspendiert, 4.0g (30m Mol) doppelt

*) als Antimon-tetroxyd

sublimiertes Aluminiumtrichlorid zugegeben und 24 Stunden gerührt. Die Lösung färbte sich nach einiger Zeit dunkel, es setzte sich ein farbloser Niederschlag ab, der mit Methylenchlorid gewaschen und im Feinvakuum getrocknet wurde. Schmp. 176-178°.

Ausbeute: 5.7g (66% d. Th.)

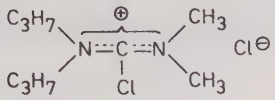
Analyse: $C_3H_6AlCl_6N$ (295.79)

	C	H	Al	Cl	N
Ber.	12.18	2.05	9.12*)	71.91	4.74
Gef.	11.73	2.92	10.43	70.99	4.82

*) als Aluminium-oxinat

13. Umsetzungen mit Dimethylamin

a) N,N-Dimethyl-N',N'-dipropyl-chlorformamidiniumchlorid (67)



4.0g (18m Mol) N,N-Dipropyl-trichlormethylamin (50) werden in 70ml Chloroform suspendiert und bei 0° mit 1.8g (40m Mol) Dimethylamin - bei -20° in einen Dosiertropftrichter mit Kühlmantel einkondensiert - tropfenweise versetzt. Nachdem die Nebelbildung aufgehört und die Lösung sich geklärt hatte, wurde noch 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde auf die Hälfte eingeengt, der ausgeschiedene Kristallbrei abgesaugt. Farblose Kristalle, Schmp. 132-135° (Acetonitril).

Ausbeute: 2.2g (53% d. Th.)

Analyse: $C_9H_{20}Cl_2N_2$ (227.18)

Zur Analyse wurden 179.5mg Substanz hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

Argentometrische Titration

Vorlage : 25.00ml Hydrolyselösung

Verbrauch: 3.86ml 0.1N-$AgNO_3$

Ber. Cl 31.21 Gef. Cl 30.49

b) Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid

Analog 67. Farblose Kristalle, Schmp. 109-110° (Lit.[103]: Schmp. 110-112°)

---

103) H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Ang. Chem. 72, 836 (1960)

Ausbeute: 2.2g (64% d. Th.)

Analyse: $C_5H_{12}Cl_2N_2$ (171.07)

Zur Analyse wurden 223.4mg Substanz hydrolysiert; die Probe wurde in einem 100ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

Argentometrische Titration

Vorlage : 25.00ml Hydrolyselösung

Verbrauch: 6.41ml 0.1N-$AgNO_3$

Ber. Cl 41.45 Gef. Cl 40.69

Tetramethylthioharnstoff:

Die Reaktion wurde analog zu der von EILINGSFELD[104] und Mitarbeiter beschriebenen durch Versetzen mit wässriger Natriumsulfid-Lösung durchgeführt. Farblose Kristalle, Schmp. 78° (Lit.[105]: Schmp. 78°).

Ausbeute: 0.9g (68% d. Th.)

Analyse: $C_5H_{12}N_2S$ (132.23)

Ber.	C 45.42	H 9.15	N 21.19	S 24.25
Gef.	45.09	9.21	20.71	23.93

104) H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. 97, 1232 (1964)

105) M. Delepine, Bull. Soc. chim. France [4] 7, 989 (1910)

14. Umsetzungen mit Wasser, Methanol und Trifluoressigsäure

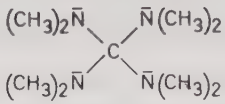
a) 4.8g (20m Mol) N-Methyl-N-benzyl-trichlormethylamin (53), suspendiert in 30ml abs. Äther, werden mit einem Dioxan/Wasser-Gemisch, welches 20m Mol Wasser enthält, unter Rühren bei 5° versetzt. Es wird noch 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt, die Lösungsmittel abdestilliert und das N-Methyl-N-benzyl-carbamoylchlorid (27) im Wasserstrahlvakuum destilliert. Sdp.$_{14}$ 84-86°.
Ausbeute: 3.5g (95% d. Th.)
Analyse: $C_9H_{10}ClNO$ (183.64) siehe Seite 97

b) 3.2g (20m Mol) N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48), suspendiert in 30ml Äther, werden mit 0.64g (20m Mol) Methanol in 10ml Äther unter Rühren tropfenweise bei 5° versetzt. Es wird 30 Min. am Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel danach abdestilliert. Das N,N-Dimethyl-carbamoylchlorid (26) wird im Wasserstrahlvakuum destilliert. Sdp.$_{15}$ 57-58°
Ausbeute: 2.0g (97% d. Th.)
Analyse: C_3H_6ClNO (107.54) siehe Seite 97

c) 3.2g (20m Mol) N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48), suspendiert in 30ml Methylenchlorid, werden mit 2.3g (20m Mol) Trifluoressigsäure in 10ml Methylenchlorid analog der Reaktion b) versetzt.

15. Umsetzungen mit Lithiumdimethylamid

a) Tetrakis-(dimethylamino)-methan (68)



Zu einer Suspension von 3.0g (60m Mol) Lithiumdimethylamid[106] in 40ml Benzol werden 3.2g (20m Mol) N,N-Dimethyltrichlormethylamin (48), in 30ml Benzol suspendiert, bei 0° gegeben. Danach wird 4 Std. bei Raumtemperatur gerührt, das ausgefallene Lithiumchlorid abgesaugt und das Lösungsmittel am Feinvakuum verdampft. Schmp. 123-124° (n-Pentan). (Lit.[85]: 122.5 - 124°).

Ausbeute: 3.0g (80% d. Th.)

Analyse: $C_9H_{24}N_4$ (188.32)

Ber.	C 57.40	H 12.85	N 29.75
Gef.	57.25	12.89	29.33

b) Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid

Eine Suspension von 1.0g (20m Mol) Lithiumdimethylamid[106] in 15ml Benzol wird mit 3.2g (20m Mol) N,N-Dimethyltrichlormethylamin (48), in 30ml Benzol suspendiert, analog a) zur Reaktion gebracht. Farblose Kristalle.

Schmp. 108-110° (Lit.[103]: Schmp. 110-112°)

Ausbeute: 2.4g (71% d. Th.)

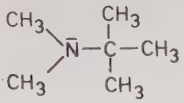
Analyse: $C_5H_{12}Cl_2N_2$ (171.07) siehe Seite 120

---

106) H. Gilman et. al., J. Amer. chem. Soc. 67, 2106 (1945); hier aus Dimethylamin und einer berechneten Menge Butyllithium in n-Hexan

16. Umsetzungen mit Methylmagnesiumjodid und Methyllithium

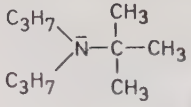
a) t-Butyldimethylamin (69)



1. Zu 3.2g (20m Mol) N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48), suspendiert in 30ml Äther, werden 10.5g (63m Mol) Methylmagnesiumjodid in 30ml Äther getropft. Nachdem die geringe Nebelbildung aufgehört hatte, wurde noch 1 Std. bei Raumtemperatur und 30 Min. unter gelindem Erwärmen gerührt, die Lösung von dem ausgefallenen Salz mit einer Umkehrfritte abgetrennt und mit KOH-Plätzchen getrocknet. Das Lösungsmittel wird durch Destillation abgetrennt und das tertiäre Amin 69 destilliert. Sdp. 87-90°, n_D^{25} 1.4012. (Lit.[87]: 89°, n_D^{15} 1.4015).
   Ausbeute: 0.8g (40% d. Th.)
   Analyse: $C_6H_{15}N$ (101.19) Ber. N 13.84 Gef. N 12.51
   69 setzt sich in etwa 75-proz. Ausbeute in sein Hydrojodid um. Schmp. 223-226° (Lit.[87]: 225-226°)

2. Zu 3.2g (20m Mol) N,N-Dimethyl-trichlormethylamin (48), suspendiert in 30ml Äther, werden bei 0° 1.3g (60 m Mol) Methyllithium (= 30ml einer titrierten (Phenolphthalein), ca. 2 molaren ätherischen Lösung) in Äther gegeben. Weiter analog der unter 1. angegebenen Reaktion.
   Ausbeute: 0.8g (40% d. Th.)

b) t-Butyldipropylamin (70)



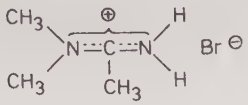
Zu 4.0g (18m Mol) N,N-Dipropyl-trichlormethylamin (50), suspendiert in 40ml Äther, werden bei 0° 1.3g (60m Mol) Methyllithium (= 30ml einer titrierten, ca. 2 molaren ätherischen Lösung) in Äther gegeben. Weiter analog der unter a. angegebenen Reaktion. Sdp. 161-164°.

Ausbeute: 1.0g (35% d. Th.)

Analyse: $C_{10}H_{23}N$ (157.30) Ber. N 8.90 Gef. N 8.19

17. Umsetzung von Tetrabrommethan mit Dimethylamin

N,N-Dimethyl-acetamidinium-bromid (73)



16.6g (0.05 Mol) Tetrabrommethan werden unter Feuchtigkeitsausschluß in eine Dimethylamin/Acetonitril-Lösung [18.0g (0.4 Mol) Dimethylamin in ca. 15ml Acetonitril] gebracht. Nachdem das Schlenkgefäß zugeschmolzen war, wurde durch Schütteln gelöst. Nach mehreren Monaten hatte sich die Lösung schwarz-braun gefärbt und am Boden hatten sich farblose Kristalle gebildet, die abgesaugt wurden. Die schwarzbraune Lösung enthielt neben Acetonitril, Dimethylamin auch wenig Bromoform. Die Lösung polymerisierte, nachdem die niedersiedenden Anteile abdestilliert waren, zu einer schwarzbraunen Masse. Die Kristalle wurden aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 158-160°

Ausbeute: 21.1g

Analyse: $C_4H_{11}N_2Br$ (167.13)

	C	H	N	Br
Ber.	28.75	6.63	16.76	47.86
Gef.	28.02	6.49	17.22	48.47

73 reagiert in der von NEUMANN und YOUNG[64] beschriebenen Weise zu dem Dimethylacetamidin, welches im NMR-Spektrum die Protonen im richtigen Verhältnis bei 2.93 ppm und 2.12 ppm zeigte.

ANHANG

18. Anhang

1. Programm für den CALOMP-PLOTTER

```
      DIMENSION DUMA(1918),DUMB(1918),DUMY(1918),DUMZ(1918)
     1DUMW(1918)
      DIMENSION DUMC(1918)
      CALL PLOT(1.0,0.5,-3)
      READ(12,1000) NAME,NFALL,LLLL
 1000 FORMAT(A6,4X,2I4)
      CALL SYMBOL(0.0,0.0,0.7,NAME,90.0,4)
      CALL PLOT(0.0,1.0,-3)
      REWIND MT 1
      DO 200 LFALL=1,NFALL
      IF(LLLL)                    20,20,30
   20 READ (19) FINMAX,KA,DUMC,DUMW
      LEND   = KA
      GO TO 142
   30 READ (19) FINMAX,KA,DUMA,DUMY
      READ (19) FINMAX,KA,DUMB,DUMZ
      LEND   = LLLL + KA
      DO 40 I=KA,1918
      DUMB(I)  = 1.0E+10
      DUMA(I)  = 1.0E+10
      DUMY(I)  = 0.0
   40 DUMZ(I)  = 0.0
      I       = 1
      K       = 1
      DO 140 L=1,LEND
      IF(DUMA(I)-DUMB(K))      100,110,120
  100 DUMW(L)  = DUMY(I)
      DUMC(L)  = DUMA(I)
      I       = I + 1
      GO TO 140
  110 DUMW(L)  = (DUMY(I) + DUMZ(K))
      IF(DUMA(I)+DUMB(K)-1.0E+05)       114,116,116
  114 DUMC(L)  = DUMA(I)
      I       = I + 1
      K       = K + 1
      GO TO 140
  116 DUMC(L)  = DUMA(I-1)
      GO TO 140
  120 DUMW(L)  = DUMZ(K)
      DUMC(L)  = DUMB(K)
      K       = K + 1
  140 CONTINUE
  142 BMAX    = 0.0
      DO 145 L=1,LEND
      DUMC(L)  = .05xDUMC(L)
  145 BMAX    = AMAX1(BMAX,ABS(DUMW(L)))
      FAKTOR = FINMAX/BMAX
      DO 146 L=1,LEND
  146 DUMW(L)  = FAKTORxDUMW(L)
      FINMAX = FINMAX + 2.0
      CALL PLOT(FINMAX,0.0,-3)
      CALL PLOT(DUMW(LEND), DUMC(LEND),3)
      LEND1  = LEND + 1
      DO 150 L=1,LEND
      L1      =LEND1 - L
  150 CALL PLOT(DUMW(L1),DUMC(L1),2)
  200 CONTINUE
      STOP
      END
```

2.

```
C     PROGRAMM ZUR BERECHNUNG DER GERADENGLEICHUNG Y = AO + A1 (X)
C     AUS VORGEGEBENEN MESSWERTEN
      DIMENSION X(100),Y(100),TEXT (12)
    5 READ (12,10) (TEXT (I), I = 1,12)
   10 FORMAT (12A6)
      WRITE (1,15) (TEXT (I), I = 1,12)
   15 FORMAT ( 1H1,12A6)
      READ (12,17)N
   17 FORMAT (I3)
      READ (12,20) (X(K),Y(K),K = 1,N)
   20 FORMAT (2F10.4)
      WRITE (1,30) N
   30 FORMAT  (/16H ZAHL DER WERTE:,I3/)
      WRITE (1,35)
   35 FORMAT (/7H WERTE:,14X,1HX,14X,1HY)
      WRITE (1,40) (X(K),Y(K), K = 1,N)
   40 FORMAT (16X,F10.4,5X,F10.4)
      A = N
      B = 0.
      C = 0.
      E = 0.
      F = 0.
      DO 100 I = 1,N
      B = B + X(I)
      C = C + Y(I)
      E = E + X(I)xx2
  100 F = F + (X(I)xY(I))
      D = B
      IF (( BxD-ExA)xA) 200,500,200
  200 IF (CxD - FxA) 300,500,300
  500 STOP
  300 AO = -B x ( CxD - FxA)/( Ax(BxD - ExA )) + C/A
      A1 = ( CxD - FxA)/( BxD- ExA )
      WRITE (1,50)
   50 FORMAT (/28H GERADENGLEICHUNG Y=AO+A1(X))
      WRITE(1,60) AO,A1
   60 FORMAT (/11H ABSCHNITT:,F10.4/11H STEIGUNG:   ,F10.4)
      GOTO 5
      END
```

Lebenslauf

Am 13. September 1941 wurde ich als Sohn des Opernsängers Dr. Carl Schlottmann und der Malerin Ursula Schlottmann, geb. Plack, in Brünn geboren.

Von 1947 bis 1956 besuchte ich Schulen in Bad Köstritz, Weimar und Potsdam-Babelsberg, ab Juli 1956 das Rotteck-Gymnasium in Freiburg/Br., wo ich am 23. Febr. 1960 das Abitur bestand.

Nach einem halbjährigen Englandaufenthalt absolvierte ich mein Apothekenpraktikum in der Breisgau-Apotheke Freiburg und in der Adler-Apotheke Berlin-Zehlendorf. Am 28. Sept. 1962 legte ich in Berlin die Pharmazeutische Vorprüfung ab.

Im Wintersemester 1962/63 begann ich das Studium der Pharmazie an der Philipps-Universität Marburg, welches ich ab Wintersemester 1963/64 an der Freien Universität Berlin fortsetzte und am 2. Nov. 1965 mit der Staatsprüfung abschloß.

Nach einem halbjährigen Südamerikaaufenthalt begann ich im Juni 1966 mit dem Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg, das ich am 26. Sept. 1967 mit der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung abschloß. Die Bestallung als Apotheker erhielt ich am 23. Mai 1967. Die Diplomarbeit mit dem Thema "Über Thiocarbamoyl- und Trichlormethylamin-Verbindungen" führte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie aus, wo ich seit März 1969 die Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle innehabe. Seit März 1971 bin ich wissenschaftlicher Angestellter.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Böhme, Dimroth, Eiden, Frömming, Hänsel, Hartke, Jahr, Kirmse, Kuhn, Loth, Mahr, Musso, Nöth, Reinert, Schäfer, Schenck, Schmid, Schmitz, Seelig, Walcher, Wojahn.